PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Kulenkampff, Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung. S. 561.

W. Jacobi, Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl. Mit Tafel XI u. XII. S. 568.

B. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 576.

C. Zwikker, Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle. S. 578.

Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Zum Ramaneffekt an Kristallen. S. 581.

O. Tope, Über den Schwingkristall. S. 585.

F. Volmer, Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis. S. 590.

H. Bauer, Materiewellen- und Lichtquantenbrechung. S. 597.

Besprechungen:

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Zweite Aufl. S. 604.

H. Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. S. 604.

A. Kneser, Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart. S. 605.

H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. I.—IV. S. 605.

Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms. Bd. 19. S. 606.

A. Schleede u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. I. und II. S. 607.

O. Lodge, Der Äther und die Wirklichkeit. S. 607.

K. Schunck, Verstehen und Einsehen. S. 608.

J. Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie. S. 608.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. I. S. 608.

Personalien. S. 608.

Gesuche. S. 608.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung.

Von Helmuth Kulenkampff.

I. Problem.

Durch den interessanten Versuch von Bothe und Kohlhörster[1]) ist neuerdings wieder die Frage aufgeworfen worden, ob die durchdringende Höhenstrahlung ihrer Natur nach eine Wellenstrahlung oder eine Korpuskularstrahlung sei. Das Ergebnis des Versuches scheint sehr zugunsten einer Korpuskularnatur zu sprechen; der bisher gewohnten Auffassung von der Wellennatur gemäß liegt es jedoch nahe, eingehend zu prüfen, welches Verhalten von einer Wellenstrahlung zu erwarten ist und ob nicht vielleicht auch von dieser Seite eine Erklärung der von Bothe und Kohlhörster beobachteten Koinzidenzen möglich ist. Die folgenden Überlegungen haben eine derartige Möglichkeit nicht erkennen lassen; in einigen Punkten scheinen sie mir sogar zu zeigen, daß bisherige Argumente für die Wellenauffassung nicht recht beweiskräftig sind. Da manche Einzelheiten des Vorganges bisher anscheinend nicht die gebührende Beachtung gefunden haben, wird es jedenfalls nützlich sein, die Betrachtungen, wie eine sehr kurzwellige γ-Strahlung sich beim Durchgang durch Materie, hinsichtlich ihres Ionisierungsvermögens, verhalten müßte, hier mitzuteilen. Denn es wird Klarheit auch darüber erforderlich sein, wenn es gilt, zu einer allseitig gesicherten Aussage über die Natur der Höhenstrahlung zu gelangen.

Nach allen bisher üblichen Methoden bestimmt man das Ionisierungsvermögen der Höhenstrahlung in Abhängigkeit von der Dicke durchstrahlter materieller Substanzen; der so bestimmte Absorptionskoeffizient ist die einzige Größe, aus der weitere Schlüsse gezogen werden. Man nimmt dabei an, was nach unseren Kenntnissen über normale γ-Strahlen zweifellos berechtigt ist, daß die Schwächung einer so kurzwelligen Strahlung allein auf Zerstreuung beruht. Es darf aber nicht übersehen werden, daß man unter solchen Umständen einen einfach definierten

[1]) W. Bothe und W. Kohlhörster, Naturwissensch. **17**, 271, 1929.

Schwächungskoeffizienten nur dann erhält, wenn die gestreute Strahlung ihrerseits nicht mitgemessen wird, was bei der Höhenstrahlung und den hier vorliegenden Beobachtungsbedingungen durchaus nicht der Fall ist. Es wird sich hier der Primärstrahlung nicht nur die einfach, sondern auch die mehrfach gestreute Strahlung überlagern, deren Wellenlänge durch Compton-Prozesse schrittweise vergrößert ist.

Es wird also zu untersuchen sein, wie der Intensitätsabfall eines solchen Strahlengemisches vor sich geht; dabei bleibt besonders zu beachten, daß nicht die Energie der Strahlung, sondern ihre Ionisierungswirkung (gewöhnlich als „Intensität" bezeichnet) gemessen wird.

Daß die weichere Streustrahlung der Compton-Prozesse bei der Absorption der Höhenstrahlung eine Rolle spielen muß, ist bekannt und auch schon mehrfach hervorgehoben worden[1]). Es wird aber anscheinend meist übersehen, daß es sich nicht um eine einfache Überlagerung handelt; die Streustrahlungs-Bildung ist vielmehr mit dem Durchgang durch Materie untrennbar verknüpft, so daß der Intensitätsverlauf nur durch eine genaue Analyse des ganzen Vorganges darstellbar ist. Vielfach ist wohl auch der Einfluß der Streustrahlung seinem Betrage nach unterschätzt worden, so etwa von Millikan und Cameron (l. c.), deren allerdings nur kurze und qualitative Bemerkungen über diesen Gegenstand deshalb unzutreffend sind, weil sie sich nur mit der Energie der Strahlung befassen. Eine vollständige und mathematisch exakte Behandlung des Problems der Mehrfachstreuung unter Berücksichtigung des Compton-Effekts stößt zwar auf unüberwindliche Schwierigkeiten; ich glaube aber im folgenden zeigen zu können, daß man mit einigen Näherungen in sehr einfacher Weise zu einem Resultat gelangen kann, welches die wesentlichen Merkmale sicher richtig erkennen läßt. Um diese deutlich hervortreten zu lassen, soll nur der vereinfachte Fall einer monochromatischen, senkrecht einfallenden Strahlung behandelt werden. Komplikationen, wie sie der allseitige Einfall der Strahlung mit sich bringt[2]), sollen also hier noch außer Betracht bleiben, ebenso die vielfach erörterten Erscheinungen beim Übergang von einem Medium zum anderen[3]).

1) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926; G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927 u. a.

2) Vgl. H. Hellmann, Physik. Zeitschr. **30**, 357, 1929.

3) Besonders L. Myssowsky und L. Turwin, Zeitschr. f. Phys. **50**, 273, 1929; die Erscheinungen können wohl überhaupt schwer als Wirkung der gestreuten Strahlung erklärt werden, wie auch D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929 bemerkt.

Erst nach einer weiteren Klärung der Grundlagen wird man an eine Diskussion spezieller Einzelheiten herangehen können.

II. Allgemeine Voraussetzungen.

Es fehlt uns naturgemäß an direkter experimenteller Kenntnis über die Eigenschaften einer Ultra-γ-Strahlung, d. h. über den Streukoeffizienten, Verteilung der Streuintensität usw. Soweit bestimmte Annahmen hierüber im folgenden nötig sind, muß also in üblicher Weise eine theoretische Formel zugrunde gelegt werden, und zwar soll die von Klein und Nishina[1]) aus der Diracschen Theorie abgeleitete Formel benutzt werden. Sie ist nur maßgebend für die quantitativen Beziehungen; dem qualitativen Charakter nach ändern sich die Ergebnisse nicht, wenn man zu irgendeiner anderen Streuformel übergeht. Die Anwendung der Formel vereinfacht sich für sehr kurze Wellen; als Maß dient die aus der Theorie des Compton-Effekts bekannte Größe

$$\alpha = \Lambda/\lambda\,; \quad \Lambda = \frac{h}{m \cdot c} = 24\,X \cdot E.$$

Es soll im folgenden stets vorausgesetzt werden, daß

$$\alpha \gg 1$$

ist.

Die Verteilung der Streuintensität, wie sie sich nach Klein und Nishina berechnet, ist für zwei Werte von α in Fig. 1 dargestellt. Die zugehörigen Wellenlängen sind $\lambda = 0{,}24$ bzw. $= 0{,}024$ XE., in welchem Bereiche etwa nach bisherigen Vorstellungen die Wellenlängen der Höhenstrahlung anzunehmen wären[2]). P ist die Primärrichtung, S die Verteilungskurven der Streustrahlung in Polarkoordinaten. Man bemerkt, wie außerordentlich eng sich diese in der Primärrichtung konzentriert[3]); nach rückwärts ist ihre Intensität im Vergleich dazu so gering (von der Größenordnung $1/\alpha^2$), daß es in der Zeichnung nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Es ist hieraus ohne weiteres zu ersehen, daß auch nach vielfachen aufeinanderfolgenden Streuprozessen sich praktisch die gesamte Streustrahlungsintensität innerhalb eines relativ kleinen Öffnungskegels um die Primärrichtung befindet.

Vermöge des schrägen Verlaufes der gestreuten Strahlen haben diese zwar in einer zwischen-

1) O. Klein und Y. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1929.

2) E. Regener (Naturwissensch. **17**, 183, 1929) gibt für die durchdringendste, bei seinen Bodensee-Messungen gefundene Komponente sogar $\alpha = 4000$ an.

3) Die von P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. A **111**, 405, 1926) aufgestellte Formel liefert noch engere Verteilungskurven.

geschalteten Schicht einen etwas größeren Weg als die senkrechten Primärstrahlen zu durchlaufen. Der Unterschied bleibt aber klein und kann vernachlässigt werden, so lange wir uns auf so viele Streuprozesse beschränken, daß der gesamte Ablenkungswinkel nicht größer als etwa 15 bis 20° wird. Soweit Messungen an der Höhenstrahlung in der freien Atmosphäre oder in großen Seen ausgeführt werden, sind so breite Strahlenbündel vorhanden, daß auch noch bei weiterem Öffnungskegel die Streustrahlung voll in das Ionisierungsgefäß gelangen kann. Aber auch bei seitlicher Abschirmung wird der Öffnungswinkel von der hier angenommenen Größenordnung sein[1]).

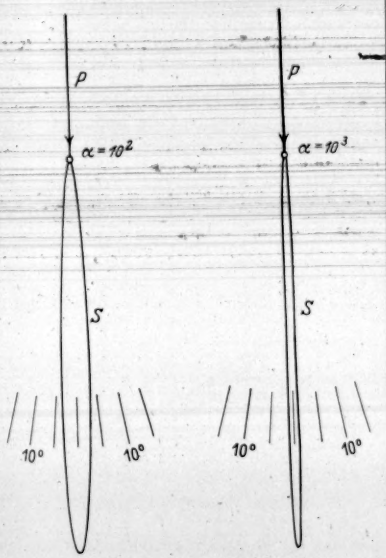


Fig. 1. Verteilungskurven der Streuintensität, berechnet nach Klein und Nishina.

Wir können also eine erste Vereinfachung dahingehend machen, daß wir annehmen: es überlagert sich die gesamte, von einer weiter unten zu erörternden Anzahl von Streuprozessen herrührende Streustrahlung der primären und wird mit ihr gemessen.

Eine zweite Vereinfachung ist zu machen hinsichtlich der Wellenlänge der Streustrahlung. Diese hängt jeweils vom Streuwinkel ab und es ist für eine übersichtliche Behandlung des Problems nötig, für jeden einzelnen der aufeinanderfolgenden Streuprozesse mit einer mittleren, konstanten Wellenlängenzunahme zu rechnen; es ist nachträglich leicht zu sehen, daß diese Vereinfachung nichts Wesentliches verändert. Die mittlere Wellenlängenänderung soll definiert werden als die Wellenlängenänderung, die nach der Gleichung des Compton-Effekts auftritt bei Streuung unter dem häufigsten Streuwinkel, d. h. dem Winkel, unter dem die meisten Quanten gestreut werden.

Dieser häufigste Streuwinkel ϑ_m läßt sich aus der Formel von Klein und Nishina leicht berechnen, wenn man die Größe $1 + \alpha(1 - \cos\vartheta)$ $= \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda}$ als Variable einführt; es ergibt sich dann (unter der Voraussetzung $\alpha \gg 1$) die Beziehung:

$$1 + \alpha(1 - \cos\vartheta_m) = 1{,}433, \qquad (1)$$

d. h., wie aus dieser Schreibweise leicht zu ersehen ist, bei jedem Streuprozeß wird im Mittel die Wellenlänge auf das 1,433 fache vergrößert. Millikan und Cameron haben früher (l. c.) eine Wellenlängenänderung auf das 2 fache abgeleitet, wobei sie jedoch über die Energie gemittelt haben. Mir scheint die hier gewählte Mitteilung über die Anzahl der Streuprozesse deshalb richtiger zu sein, weil die Ionisierungswirkung in erster Näherung der Zahl der Quanten proportional ist, wie weiter unten gezeigt werden soll.

III. Durchführung der Rechnung.

Unter diesen Voraussetzungen ist die weitere Behandlung des Problems nun leicht durchzuführen. Aus der einfallenden, monochromatischen Primärstrahlung P entsteht durch Streuprozesse die langwelligere Streustrahlung S_1 mit der Wellenlänge $1{,}433\lambda_\rho$, aus dieser bei erneuter Streuung eine Strahlung S_2 mit der Wellenlänge $1{,}433^2\lambda_\rho$ usw. Die Wahrscheinlichkeiten der Streuung sind dabei für die verschiedenen Strahlengruppen P, S_1, S_2, ..., verschieden, entsprechend ihrer verschiedenen Wellenlänge.

Die schrittweise Bildung der Streustrahlungsgruppen S_1, S_2, ... ist hinsichtlich der mathematischen Behandlung durchaus analog den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls. Das Strahlungsproblem entspricht dem Fall eines ursprünglich reinen Radioelementes, aus dem sich allmählich die Folgeprodukte bilden und auch ihrerseits weiter zerfallen. Die betreffenden Gleichungen können also ohne weiteres übernommen werden; es ist lediglich die Zerfallskonstante zu ersetzen durch die Streuwahrscheinlichkeit, d. h. den Absorptionskoeffizienten μ.

[1]) Siehe z. B. E. Steinke, Zeitschr. f. Phys. **48**, 647, 1928.

Für diesen findet man aus der für den Fall $\alpha \gg 1$ vereinfachten Formel von Klein und Nishina

$$\mu = \text{const} \cdot \frac{1}{\alpha}(1 + 2\lg 2\alpha). \qquad (2)$$

Für die Koeffizienten zweier, beim Streuprozeß aufeinander folgender Strahlungsgruppen ergibt sich hieraus

$$\frac{\mu_{k+1}}{\mu_k} = \frac{\alpha_k}{\alpha_{k+1}} \cdot \frac{1 + 2\lg 2\alpha_{k+1}}{1 + 2\lg 2\alpha_k} = \frac{1 + 2\lg 2\alpha}{1 + 2\lg 2 \cdot 1{,}433 \cdot \alpha} = 1{,}433 \cdot \frac{1 + 2\lg 2\alpha}{1 + 2\lg 2\alpha} \qquad (2a)$$

In dieser Form ist das logarithmische Glied praktisch unabhängig von α; wenn z. B. α von 100 auf 1000 wächst, ändert sich dieses Glied nur von 0,9415 auf 0,9575. Es kann also in guter Annäherung als konstant = 0,950 angenommen werden; wir erhalten damit

$$\frac{\mu_{k+1}}{\mu_k} = 1{,}433 \cdot 0{,}950 = 1{,}361. \qquad (3)$$

Während also bei jedem Streuprozeß die Wellenlänge sich im Mittel auf das 1,433 fache ändert, ändert sich der Absorptionskoeffizient auf das 1,361 fache.

Wir betrachten zunächst die Anzahl der Quanten N im Strahl. Diese bestimmen sich aus den Formeln der radioaktiven Zerfallstheorie[1]) (die Primärstrahlung ist durch den Index $_0$ gekennzeichnet):

$$N_k = \sum_0^k a_k^i e^{-\mu_i \cdot d}$$

mit der Anfangsbedingung

$$N_v = N_p = 1\,; \; N_1 = N_2 = N_3 = \ldots = 0 \qquad (4)$$

für $d = o$, und der Rekursionsformel

$$a_k^i = \frac{\mu_{k-1}}{\mu_k - \mu_i} \cdot a_{k-1}^i$$

zur Bestimmung der Koeffizienten.

Fig. 2 zeigt das Resultat dieser Berechnung; als Kurve P den einfach exponentiellen Abfall der Primärstrahlung allein, als Kurven S_1, S_2, S_3 Bildung und weiterhin Abfall der Streustrahlungsgruppen. Höhere Glieder sind hier nicht eingetragen, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen. Abszisse ist das Produkt aus Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung μ_p und durchsetzter Schichtdicke d. Die Kurven gelten so allgemein für beliebige Primärwellenlänge und lassen sich für ein bestimmtes μ_p und damit λ_p leicht auf die betreffenden Schichtdicken beziehen.

1) Vgl. W. Bothe, Handb. der Physik (Geiger-Scheel), Band **22**, Kap. 3.

Bevor wir zur Bestimmung der Gesamtwirkung aller Strahlungsgruppen übergehen können, muß nun hier die Frage nach der Ionisierungswirkung in Abhängigkeit von der Wellenlänge erörtert werden. Die Ionisierung wird allein durch die Rückstoßelektronen bewirkt, deren Energie hier sehr groß ist, und zwar nach Gleichung (1) im Mittel jeweils = 0,3 × Energie des erzeugenden Strahlungsquants. Für $\alpha = 10^2$ bis 10^3 ist also die Elektronenenergie von der Größenordnung $1{,}5 \cdot 10^7$ bis $1{,}5 \cdot 10^8$ Volt.

Unter diesen Umständen kann die Reichweite R als proportional der Energie und die in einem

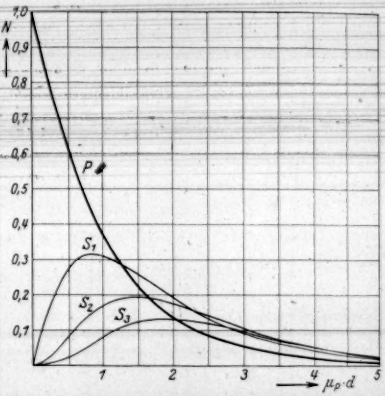


Fig. 2. Kurven der Primär- und Streustrahlungsgruppen (Anzahl der Quanten).

Gas pro cm Weglänge gebildete Ionenzahl als konstant (nach üblichen Annahmen etwa 40 Ionenpaare pro cm in Luft) betrachtet werden. Die Reichweite in Luft von Atmosphärendruck berechnet sich damit für die obigen Energiewerte zu rund 0,12 bis 1,2 km, also groß gegenüber den Dimensionen normaler Ionisierungsgefäße. Ein Rückstoßelektron erzeugt also unabhängig von seiner Energie, und damit auch unabhängig von der Energie des erzeugenden Strahlungsquants, im Meßgefäß stets die gleiche Ionisierung.

Diese ist also proportional der Anzahl der Rückstoßelektronen, die, sei es mit dem Anfang, mittleren Teilen oder dem Ende ihrer Bahn, in das Ionisierungsgefäß hereinreichen (anders ausgedrückt: der Dichte des Elektronenstroms am Orte der Messung). Da die Rückstoßelektronen, ebenso wie die Streustrahlung, praktisch die Primärrichtung haben, ist diese Anzahl gleich der Zahl der Rückstoßelektronen (= Zahl der Streuprozesse), die von der einfallenden Strahlung auf einer Weglänge gleich der Reichweite R ge-

bildet werden. Materialunterschiede können dabei außer Betracht bleiben, da der Absorptionskoeffizient der Strahlung mit Sicherheit, der Geschwindigkeitsverlust der Elektronen jedenfalls in Annäherung einfach der Elektronendichte proportional ist[1]).

Die von den Quanten der Strahlungsgruppe k erzeugte Ionisierung ist also gegeben durch

$$J_k = \text{const}\ N_k R_k \mu_k .$$

Da R proportional $1/\lambda$ ist, so ergibt sich daraus, entsprechend der obigen Gleichung (3)

$$\frac{J_{k+1}}{J_k} = \frac{N_{k+1}}{N_k}\, 0{,}950 . \qquad (5)$$

Die Ionisierung ist also, für nicht zu große Wellenlängenunterschiede, in erster Näherung der Zahl der Quanten proportional, und nicht der Energie der Strahlung.

Wir erhalten nach (5) aus Fig. 2 die entsprechenden Kurven für die Ionisierungswirkung, indem wir die Ordinaten für die einzelnen Streustrahlungsgruppen S_1, S_2, S_3 . . mit Faktoren $0{,}95$, $0{,}95^2$, $0{,}95^3$ . . . multiplizieren. Das Ergebnis ist in Fig. 3 veranschaulicht, wo jetzt naturgemäß die höheren Streuglieder etwas schwächer hervortreten.

Da, wie oben gezeigt wurde, die Streustrahlung in ihrer vollen Wirkung der primären hinzuzurechnen ist, erhalten wir jetzt die gesamte Ionisierungswirkung der Strahlung durch einfache Summation der Einzelwirkungen. Eine solche Summation ist als ausgezogene Kurve in Fig. 4 dargestellt, und zwar sind hier auch höhere Streustrahlungsgruppen, bis zum Gliede S_7, berücksichtigt; die mittlere Wellenlänge beträgt für dieses letzte Glied das 12,4 fache der primären. Diese Kurve stellt also den Verlauf der Ionisierungsintensität dar, wie wir ihn bei einer ursprünglich monochromatischen Strahlung zu erwarten hätten. Man bemerkt den starken Unterschied gegenüber dem exponentiellen Verlauf, der zum Vergleich als gestrichelte Kurve in Fig. 4 noch einmal eingetragen ist. Erst für große Werte von $\mu_p \cdot d$ stellt sich ein „Gleichgewicht" ein, für das dann schließlich ein exponentieller Abfall mit dem Koeffizienten μ_p der Primärstrahlung gilt. Die gleiche Exponentialkurve ist am rechten Ende der Fig. noch einmal eingezeichnet und läßt erkennen, daß auch hier die Abweichung noch erheblich ist.

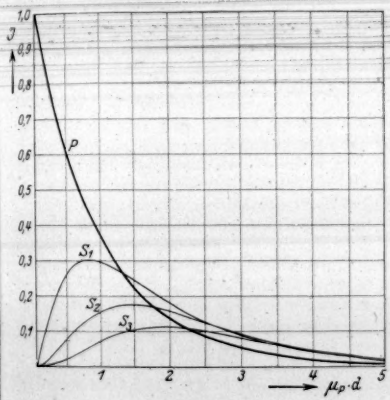


Fig. 3. Kurven der Primär- und Streustrahlungsgruppen (Ionisierungswirkung).

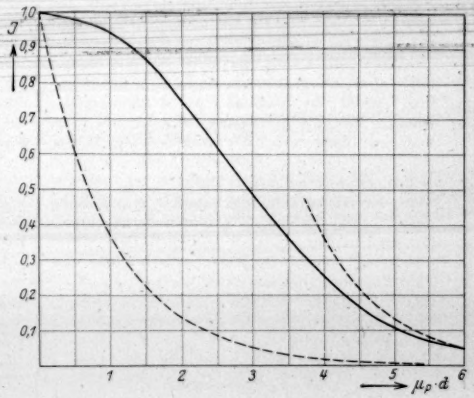


Fig. 4. Summationskurve der Ionisierungswirkung.

Eine gewisse Willkür liegt natürlich darin, daß bei der Summation gerade 7 Streuglieder berücksichtigt wurden. Die Zahl muß abhängig sein von der Primärwellenlänge, da sich mit ihr der Öffnungskegel der Streustrahlung ändert. Der wesentliche Charakter der Kurve wird aber hierdurch nicht sehr berührt, besonders da der Einfluß höherer Streuglieder erst merklich wird außerhalb des hier gezeichneten Kurventeiles. Weiter ist es nicht exakt, die Reihe überhaupt bei einem bestimmten Gliede abzubrechen, vielmehr müßten die höheren, die einem zunehmend schrägeren Einfall der Streustrahlen entsprechen, mit abnehmender Intensität berücksichtigt werden. Es ist aber aus dem Charakter der Kurve

[1]) Bzgl. des Einflusses der Abweichungen von der einfachen Proportionalität auf die Wirksamkeit der Rückstoßelektronen vgl. D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. 54, 686, 1929.

zu ersehen, daß man dies dadurch gut approximieren kann, daß man statt etwa vom 4. oder 5. Gliede ab die folgenden mit abnehmender Intensität anzusetzen, etwas darüber hinaus, etwa bis zum 7., alle Glieder voll berücksichtigt und die folgenden dann ganz unterdrückt[1]). In diesem Sinne gilt unsere Darstellung für eine mittlere Wellenlänge; fügt man die Ablenkungswinkel ϑ_m der einzelnen Streuprozesse einfach additiv zusammen, so erhält man für $\alpha = 500$ bei Summation bis zum 5. Gliede $\Sigma\,\vartheta_m = 17^0\,45'$.

Eine anfängliche Vereinfachung bestand in der Rechnung mit einer konstanten mittleren Wellenlängenänderung. Bei einer exakten Behandlung müßten statt der einzelnen Kurven in Fig. 2 und 3 Kurvenscharen auftreten; da alle Kurven einer solchen Schar qualitativ ähnlichen Verlauf haben, so übersieht man jetzt leicht, daß diese Vereinfachung für die Gestalt der Summationskurve unwesentlich ist.

Nicht ganz korrekt ist ferner die Kurvendarstellung im ersten Anfang, sofern man diesen auf den Eintritt der Strahlung in die Atmosphäre bezieht. Die Ionisierungswirkung ist erst dann voll ausgebildet, wenn die Strahlung bereits eine Schichtdicke = der Reichweite der Rückstoßelektronen durchsetzt hat. Da die mittlere Reichweite der Wellenlänge und damit in Annäherung dem Absorptionskoeffizienten μ umgekehrt proportional ist, entspricht diese Schichtdicke einem annähernd konstanten Wert des Produktes $\mu_p d$. Zahlenmäßig findet man hierfür etwa $\mu_p d = 0{,}1$; innerhalb dieses Bereiches wäre also dann in Fig. 4 die Kurve von Null an linear ansteigend zu zeichnen.

IV. Folgerungen.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß der hier abgeleitete Intensitätsverlauf unabhängig ist von der Natur der durchstrahlten Substanzen, da das Streuvermögen sicherlich allein durch die Zahl der Atomelektronen pro Volumeinheit gegeben ist. Wenn sich also auch die Strahlung an jeder Stelle aus primärer und gestreuter in bestimmtem Intensitätsverhältnis zusammensetzt, so ist doch durch reine Ionisationsmessungen eine Trennung beider prinzipiell nicht möglich: die Einschaltung irgendeiner absorbierenden Schicht führt lediglich um ein entsprechendes Stück weiter auf der Intensitätskurve.

Dabei muß die Schwächung stets geringer ausfallen als dem Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung entsprechen würde. Dies mag zunächst überraschen, denn man möchte wohl vermuten, daß das Auftreten der weicheren Streu-Anteile die Gesamtstrahlung stärker absorbierbar mache[1]); man übersieht aber dabei, daß der Bildungsprozeß der Streustrahlung in jeder absorbierenden Schicht gleichmäßig seinen Fortgang nimmt; u. U. kann hierdurch sogar der Abfall der Primärintensität überkompensiert werden. Die Verhältnisse werden wohl am deutlichsten, wenn man sich die zunächst paradoxe Tatsache vergegenwärtigt, daß im Anfang, wo die Strahlung noch nahe monochromatisch ist, die Abweichung vom exponentiellen Abfall am größten ist und daß sich dieser um so vollkommener einstellt, je inhomogener die Strahlung wird.

Der Kurvenverlauf nun, wie er hier abgeleitet ist, weicht durchaus ab vom experimentell für die Höhenstrahlung beobachteten: die Intensität nimmt dort zunächst rascher und erst in sehr großen Tiefen annähernd exponentiell ab. Unsere Kurvendarstellung bezieht sich aber gerade in ihren mittleren Teilen auf den der Beobachtung zugänglichen Bereich, wie man leicht durch einen Vergleich mit den aus den bisherigen Messungen abgeleiteten Absorptionskoeffizienten sieht. Für den langwelligen Anteil der Höhenstrahlung kann man in Erdbodennähe etwa $\mu/\varrho = 3 \cdot 10^{-3}$ annehmen; man befindet sich also in diesem Falle etwa bei dem Abszissenwert $\mu_p \cdot d = 3$. Für eine härtere Komponente ist nach Hoffmann und Steinke etwa $\mu/\varrho = 3 \cdot 10^{-4}$ anzunehmen; der Erdboden entspricht also hier der Abszisse $\mu_p \cdot d = 0{,}3$. Die härteste, von Regener[2]) angegebene Komponente mit $\mu/\varrho = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ konnte von ihm bis etwa 200 m Wassertiefe gemessen werden, d. h. also bis $\mu_p \cdot d = 3{,}6$[3]).

Man ist also gezwungen, eine besondere Inhomogenität der einfallenden Strahlung anzunehmen, um den Beobachtungen gerecht zu werden, und zwar eine Inhomogenität von durchaus anderer Art und viel stärkerem Grade, als man sie bisher vorausgesetzt hat, um die Beobachtungskurve aus einer Überlagerung einfacher Exponentialkurven zusammenzusetzen. Der gleichen Schwierigkeit steht man bekanntlich gegenüber, wenn man die Höhenstrahlung als Korpuskularstrahlung auffassen will; ich halte für ein wesentliches Ergebnis dieser Be-

1) In großen Tiefen muß natürlich eine weichere, unter großen Winkeln und auch nach rückwärts gestreute Strahlung in stärkerem Maße vorhanden sein. Die von E. Steinke (Zeitschr. f. Phys. **48**, 647, 1928) bei seinen Messungen in Davos und Muottas Muraigl festgestellte Zunahme des Absorptionskoeffizienten bei großem Öffnungswinkel darf aber damit nicht in Zusammenhang gebracht werden.

1) Einen entsprechenden Ansatz macht z. B. E. Steinke, l. c.

2) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929.

3) Diese Betrachtungen geben natürlich nur die Größenordnung, da μ_p in komplizierter (vom Werte $\mu_p \cdot d$ abhängiger) Weise mit der experimentell bestimmten Schwächung zusammenhängt.

trachtungen die Feststellung, daß diese Komplikation in fast gleicher Weise auch für eine Wellenstrahlung als vorhanden angenommen werden muß.

Allerdings wäre für eine Wellenstrahlung das Zustandekommen einer gerade passenden Inhomogenität vielleicht leichter zu verstehen. Man könnte sich vorstellen, daß schon innerhalb der Sterne, welche die Höhenstrahlung emittieren, solche Schichtdicken durchlaufen werden, daß die Strahlung im „Gleichgewicht" auf der Erde ankommt. Dann könnte man, wie bisher üblich, mit einzelnen Komponenten rechnen, deren jede für sich exponentiell abnimmt.

Es bleibt jedoch die Feststellung, daß die Strahlung gerade dann, wenn ihre Intensität exponentiell abnimmt, besonders inhomogen ist. Dieser Gesichtspunkt ist von Bedeutung für nähere Betrachtungen über die von der Strahlung ausgelösten Rückstoßelektronen, bei denen ein entsprechendes Überwiegen verhältnismäßig kleiner Energien zu erwarten ist. Denken wir uns vereinfachend, ebenso wie bei der Streustrahlung, diese aus einzelnen Energiegruppen zusammengesetzt, so lassen sich quantitative Angaben unmittelbar aus Fig. 3 ableiten. Die Zahl der Elektronen einer bestimmten Energiegruppe ist gemäß dem oben Gesagten proportional der Ionisierungsintensität derjenigen Strahlungsgruppe, die sie erzeugt, mithin gegeben durch die Ordinatenhöhen der einzelnen Kurven in Fig. 3.

Für einige Werte von $\mu_\rho \cdot d$ ist diese Zusammensetzung der Energien E in Fig. 5 ver-

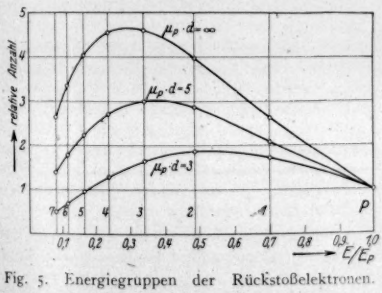


Fig. 5. Energiegruppen der Rückstoßelektronen.

anschaulicht. Die o bezeichnen die relativen Anzahlen der Rückstoßelektronen einer jeden Energiegruppe; entsprechend der Wellenlängenannahme auf das 1,433fache bei jedem Streuprozeß nimmt von einer Gruppe zur nächsten die mittlere Energie im Verhältnis 1 : 1,433 ab. In der Figur sind die einzelnen Punkte der Deutlichkeit halber durch Kurven miteinander verbunden, obwohl natürlich in dieser Art der Darstellung ein Kurvenzug keine physikalische Bedeutung hat. Die Grenzkurve für $\mu_\rho \cdot d = \infty$ entspricht dabei der Gleichgewichtszusammensetzung der Strahlung.

Es ist also zu erwarten, daß die tatsächlichen Energien der Rückstoßelektronen ganz erheblich geringer sind als man sie berechnet, wenn man einen nach bisherigen Annahmen bestimmten Absorptionskoeffizienten und eine daraus berechnete einheitliche Wellenlänge der Strahlung zugrunde legt. Man muß nicht nur bereits in der Primärstrahlung wesentlich stärkere Anteile langwelliger Strahlung annehmen, sondern außerdem berücksichtigen, daß auch bei primär monochromatischer Strahlung, je nach dem Werte von $\mu_\rho \cdot d$, Elektronen von 3 bis 10 mal kleinerer Energie in erheblicher Menge vorhanden sind.

Die Nebelkammerversuche von Skobelzyn[1]) haben Korpuskularbahnen gezeigt, die auch in stärksten Magnetfeldern geradlinig verlaufen. Unter der Annahme, daß es Bahnen von Elektronen sind, findet Skobelzyn, daß ihre Energie $> 1{,}5 \cdot 10^7$ Volt sein muß. Er deutet sie als Rückstoßelektronen der Höhenstrahlung und weist mit Recht darauf hin, daß deren Energie beträchtlich größer als dieser Grenzwert sein müsse, da die meisten von ihnen erst nach vorangegangenem Energieverlust in die Nebelkammer gelangen. Es scheint mir, daß unter Berücksichtigung der hier dargelegten Verhältnisse diese Forderung nicht mit Sicherheit als erfüllt angesehen werden darf. Jedenfalls wird man diese Gesichtspunkte beachten müssen, wenn man zu entscheiden sucht, ob diese Korpuskularstrahlen primären Ursprungs oder ob sie von einer Wellenstrahlung erzeugte Rückstoßelektronen sind.

Zusammenfassung.

Der Intensitätsabfall einer Ultra-γ-Strahlung beim Durchgang durch Materie wird beeinflußt durch die bei der Streuung auftretende langwellige Strahlung. Es wird ein der radioaktiven Zerfallstheorie analoges Rechenverfahren angegeben, welches es ermöglicht, die hierdurch hervorgerufenen besonderen Verhältnisse in guter Annäherung zu beschreiben. Es zeigt sich, daß der Intensitätsabfall einer primär monochromatischen Strahlung von einem exponentiellen wesentlich abweicht und daß auch für andere Eigenschaften der Strahlung die Beimischung langwelliger Strahlung von erheblicher Bedeutung ist.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1929.

1) D. Skobelzyn, l. c.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl.

Von Werner Jacobi.
Mit Tafel XI und XII.

Einleitung.

J. J. Thomson berichtet in seinem Buche „Rays of Positive Electricity" über die Auffindung sehr hoch ionisierter Quecksilberatome anläßlich seiner elektromagnetischen Analyse von Kanalstrahlen, die in einem kugelförmigen Entladungsrohr erzeugt wurden, mittels der Parabelmethode. Er deutet die erhaltenen Parabelspuren (Fig. 15) dahin, daß die Quecksilberatome den Kathodenfall einfach oder achtfach positiv geladen durchlaufen haben, während sie auf ihrem späteren Weg durch Kanal und Beobachtungsraum durch Umladungen (Aufnahme von Elektronen) auch die dazwischenliegenden Ionisationsgrade erreichen können. Die achtfache Ladung ist bei Thomson nicht mehr durch eine Parabelspur vertreten, vielmehr wird sie — nach einem später zu erläuternden Verfahren — aus dem Verhalten der anderen, geringeren Ladungen zugehörigen Parabelspuren erschlossen. Innerhalb der Parabel 1 sind deutlich zwei Verdickungen wahrnehmbar, die ebenfalls zwei bevorzugten Ladungszuständen (nach Thomson ein- und achtfacher Ionisation) zukommen müssen. In Abschnitt V wird darauf noch näher einzugehen sein. Jedenfalls kann nach dem Thomsonschen Befund angenommen werden, daß im Kanalstrahl hochgeladene Quecksilberionen auftreten.

Mehrfach geladene Quecksilberatome wurden auch von Aston[1]) bei seinen Untersuchungen mit dem Massenspektrographen gefunden, allerdings nur bei Anwendung eines kugelförmigen Entladungsrohres. Man kann auf den Platten die Quecksilberisotopen bis zur sechsfachen Ordnung (sechsfachen Ladung) gut wahrnehmen, wobei deren Intensität stets abnimmt, so daß nicht entschieden werden kann, ob die noch höheren Ordnungen tatsächlich nicht vorhanden sind, oder aus Mangel an Intensität nicht mehr erkennbar werden.

Auch J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum[2]) fanden bei Dopplereffektuntersuchungen am Quecksilberkanalstrahl vier Geschwindigkeitsbereiche, welche auf ein- bis vierfache Ladung schließen lassen.

Nach diesen nicht ganz einheitlichen Befunden schien es angebracht, der Frage nach der Ionisierbarkeit des Quecksilberatoms im Kanalstrahl in einer neuen Untersuchung näher zu treten.

1) Aston, Isotope S. 70, Leipzig, S. Hirzel, 1923. Proc. Royal Soc. **115**, 508, 1927.

2) Stark, Wendt, Kirschbaum, Ann. d. Phys. **42**, 278, 1913.

I. Die Untersuchungsmethode.

Zur Analysierung der in den Beobachtungsraum eintretenden Quecksilberkanalstrahlen wurde — wie bei J. J. Thomson — die sogenannte Parabelmethode in Anwendung gebracht. Sie bedarf, da die Deutung ihrer Ergebnisse nicht immer einfach ist, einer genaueren Betrachtung.

Zunächst seien einige Kürzungen eingeführt, die die Betrachtung wesentlich erleichtern. Der Quotient aus Ladung und Masse e/m eines Kanalstrahlteilchens, die spezifische Ladung, ist nicht wie bei den Kathodenstrahlteilchen eine Konstante. Die Ladung e des Kanalstrahlteilchens kann ganze Vielfache der Elementarladung betragen, während die Masse m mit der Art der betrachteten Teilchen variiert. Da nun auch ein und dasselbe Teilchen im Verlaufe seines Weges Ladungen gewinnen und verlieren kann, ändert sich unter Umständen der Wert für e/m auch noch zeitlich. Das gleiche Teilchen mit der Masse m kann im Kathodenfall eine andere Ladung, also auch ein anderes e/m haben, als an der Stelle, an der man es später untersucht. Im vorliegenden Falle werden die Teilchen beim Durchgang durch ein magnetisches und elektrisches Feld analysiert, und die spezifische Ladung, die das Teilchen in diesem Augenblick besitzt, bezeichnen wir mit $(e/m)_F$, im Gegensatz zu der spezifischen Ladung des gleichen Teilchens im Kathodenfall, die wir $(e/m)_K$ nennen wollen. Zur Unterscheidung der im Kanalstrahl vorkommenden Ionenarten führen wir folgende Bezeichnungen ein. Als Charakteristikum für die Teilchenmasse benutzen wir das chemische Symbol für die betreffende Atom- oder Molekülart. O, O_2, CO_2 bedeuten Sauerstoffatome, Sauerstoffmoleküle und Kohlensäuremoleküle. Die Anzahl der Elementarladungen, die ein solches Teilchen verloren oder gewonnen hat, kennzeichnen wir durch den oberen Index $+$, $2+$, $-$, $2-$ usf. O^{2+} bedeutet also ein Sauerstoffatom, das zwei Elektronen verloren hat. Eine O^{2+}-Parabel ist dann eine solche Parabelspur, die nur von zweifach positiv geladenen Sauerstoffatomen erzeugt wurde.

Die Parabelmethode beruht nun darauf, daß man einen Kanalstrahl, nachdem er den Kanal durchlaufen hat, durch ein magnetisches und ein dazu paralleles, an der gleichen Stelle befindliches elektrisches Feld schickt, derart, daß er die Kraftlinien senkrecht schneidet. Die ungeladenen Teilchen gehen geradlinig hindurch und erzeugen auf einer in den Strahlengang gestellten photographischen Platte einen unabgelenkten Fleck, während alle im Strahl vorhandenen Ionen je nach ihrer spezifischen Ladung und ihrer Geschwindigkeit mehr oder weniger abgelenkt werden. Im magnetischen Feld allein beschreiben

die Teilchen Kreisbogen, die sie nach Durchlaufen des Feldes tangential verlassen. Sie scheinen also der Richtung nach alle aus der Mitte des Feldes zu kommen. Man erhält auf einer senkrecht zum unabgelenkten Strahl aufgestellten photographischen Platte Schwärzungsmaxima, für deren Abstand vom unabgelenkten Fleck y sich eine Beziehung zwischen der spezifischen Ladung der Teilchen $(e/m)_F$ und ihrer Geschwindigkeit errechnen läßt. Aus den Bewegungsgleichungen der Ionen im magnetischen Feld folgt, wenn man kleine Winkelablenkungen und Homogenität voraussetzt, die einfache Beziehung:

$$y = K_1 \left(\frac{e}{m}\right)_F \frac{1}{v}. \qquad (1)$$

K_1 ist eine Konstante, die neben geometrischen Größen (Länge d. abl. Feldes, Abstand der Aufnahmeplatte vom Feld) die Stärke des magnetischen Feldes enthält. Eine ähnliche Betrachtung gilt für das elektrische Feld allein. (Bahnkurven Parabeln). Die elektrische Ablenkung ist gegeben durch die Gleichung:

$$x = K_2 \left(\frac{e}{m}\right)_F \frac{1}{v^2}, \qquad (2)$$

worin K_2 wiederum eine Konstante ist, die neben geometrischen Beziehungen die Stärke des elektrischen Feldes enthält. Für die Geschwindigkeit v gilt daneben die Gleichung:

$$v^2 = 2V(e/m)_K, \qquad (3)$$

wenn V die beschleunigende Spannung in der Kanalstrahlröhre und $(e/m)_K$ die spezifische Ladung im Kathodenfall ist. Geht man mit diesem Wert für v^2 in Gleichung (2) ein, so ergibt sich:

$$x = K_2 \frac{(e/m)_F}{(e/m)_K 2V}. \qquad (4)$$

Wird $(e/m)_F = (e/m)_K$, d. h. haben die Teilchen auf ihrem Wege zwischen Kathodenfall und ablenkendem Feld keinerlei Umladungen erfahren, so erhält man:

$$x = K_2 \frac{1}{2V}. \qquad (5)$$

Die elektrische Ablenkung wird also unabhängig von der spezifischen Ladung.

Eliminiert man aus Gleichung (1) und (2) v bzw. e/m, so ergibt sich:

$$y^2 = C_1 (e/m)_F x; \qquad y = C_2 v x. \qquad (6)$$

Daraus ersieht man, daß bei gleichzeitiger Wirkung eines magnetischen und eines elektrischen Feldes Teilchen von gleichem (e/m) auf eine Parabel zu liegen kommen, solche von gleicher Geschwindigkeit jedoch auf eine Gerade, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Die Punkte größter Geschwindigkeit, die sogenannten Parabelköpfe, liegen für den Fall, daß $(e/m)_F = (e/m)_K$ für alle Teilchen erfüllt ist, auf einer Parallelen zur y-Achse. Entlang den Parabeln zieht sich eine Geschwindigkeitsstreuung, die hauptsächlich dadurch bedingt wird, daß nicht alle Ionen den Kathodenfall ganz durchlaufen, sondern erst von irgendeiner beliebigen Stelle ab.

Solche Ionen, die die gleiche spez. Ladung $(e/m)_F$ haben, aber eine größere spez. Ladung $(e/m)_K$, besitzen eine größere Geschwindigkeit, bzw. größere kinetische Energie, als die Teilchen, für die $(e/m)_F = (e/m)_K$ gilt; sie müssen daher dem Koordinatenanfangspunkt näherliegen als diese. Ist z. B. $(e/m)_K = 2(e/m)_F$, so wird neben dem normalen Parabelkopf, der $(e/m)_K \equiv (e/m)_F$ zugehört, ein zweiter Parabelkopf vorhanden sein, für den die elektrische Ablenkung nur halb so groß ist. Auf diese Weise erklären sich die beiden Verdickungen der Parabel 1 in Fig. 15 (Aufn. v. Thomson). Das Verhältnis der zugehörigen elektrischen Ablenkungen ist dort 1 : 8. Damit ergibt sich für die kleinere Ablenkung $(e/m)_K = 8(e/m)_F$. Punkte zweier Parabeln mit gleichem x gehören solchen Ionen an, die die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen haben. Durch Kombination von Gleichung (1) und (3) ergibt sich für $V = \text{const.}$:

$$(e_1/m_1)^{1/2} : (e_2/m_2)^{1/2} = y_1 : y_2.$$

Es liegt im Wesen der Parabelmethode, daß man durch Parabelvergleich nur das Verhältnis der spez. Ladungen (e/m) zweier Teilchengruppen ermitteln kann. Hat man festgestellt, daß:

$$n\,(e_1/m_1) = (e_2/m_2)$$

[n = gemessene Verhältniszahl] das Verhältnis der spez. Ladungen ist, dann lassen sich natürlich beliebig viele Kombinationen angeben, die diese Gleichung befriedigen. Eine gewisse Einschränkung erhält man allerdings dadurch, daß e sich nur ganzzahlig ändern kann und m dies im Verhältnis bekannter Atom- und Molekulargewichte tun muß. Diese Mehrdeutigkeit kann unter Umständen zu wesentlichen Schwierigkeiten führen. Man ist dann gezwungen, durch geeignete Variationen zu erweisen, daß einer der möglichen Deutungen ein besonderer Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt. Näheres darüber wird in Abschnitt IV zu berichten sein.

II. Die Apparatur.

Nach der von W. Wien ausgebildeten Durchströmungsmethode werden in einem zylindrischen oder kugelförmigen Entladungsrohr Wasserstoffkanalstrahlen erzeugt, denen durch ein seitlich angesetztes Röhrchen, das reines

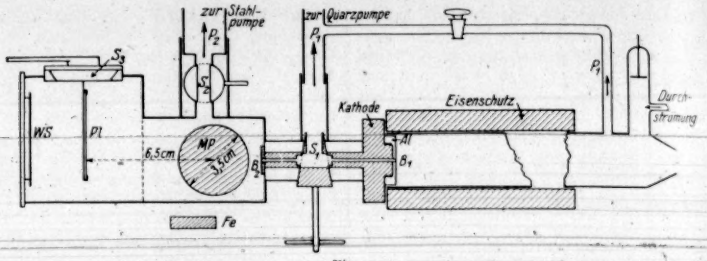


Fig. 1.

Quecksilber enthält, ein gewisser, nicht näher definierbarer Prozentsatz an Hg.-Kanalstrahlen beigemischt wird. Der Dampfdruck des Quecksilbers dürfte zunächst dem bei Zimmertemperatur entsprechen, er ändert sich jedoch infolge der Erwärmung bei der Entladung in schwer kontrollierbarer Weise. Die erhaltenen Resultate scheinen darauf hinzuweisen, daß eine Änderung der Quecksilberdampfdichte im Entladungsrohr lediglich eine Intensitätsverschiebung innerhalb der gefundenen Parabeln bedingt, ohne jedoch Einfluß auf die bevorzugten Ionisationsstufen zu gewinnen.

Das Entladungsrohr (Fig. 1) ist zum Schutze gegen magnetische Einflüsse mit einem starken Eisenschutz umgeben, der sich an die eiserne, mit einem 1 mm Kanal versehene Kathode anschließt. Die Stirnfläche der Kathode ist zum Schutze gegen Zerstäubung mit einer Aluminiumkappe verkleidet, die in der Mitte eine feine Bohrung trägt und als Blende B_1 dient. Die Kathode bleibt ungekühlt, um ein Niederschlagen von

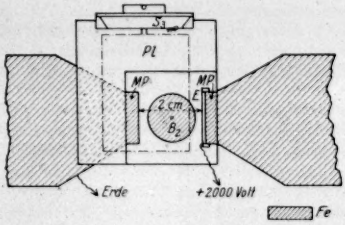


Fig. 2.

Quecksilbertröpfchen zu vermeiden, die sofort zu Feldverzerrungen und starker Intensitätsabnahme im Kanalstrahlpinsel führen. An die Kathode schließt sich ein Messingstutzen an, der mit Eisen ausgebuchst ist und ebenfalls eine Bohrung von 1 mm besitzt. In seiner Mitte ist ein Eisenschliff S_1 eingefügt, der zweierlei Anforderungen genügt. In geöffnetem Zustand verbindet er den Kanal mit einer Quarzdiffusionspumpe P_1, die den aus dem Entladungsrohr nachströmenden Wasserstoff abpumpt, daneben gestattet er eine Abschließung des Entladungsraumes gegen den Beobachtungsraum. Dadurch wird vermieden, daß bei Plattenwechsel feuchte Luft zu der Aluminiumblende B_1 dringen kann, was bei der Anwesenheit von Quecksilber zu Aluminiumhydroxydbildung und damit Zerstörung der Blende führt. Den Abschluß des Kanals bildet die Blende $B_2 \cdot B_1$ und B_2 haben einen Durchmesser von, 0,2 —0,6 mm — je nach der gewünschten Parabelfeinheit — und einen Abstand von 7 cm bei Anwendung des Zylinderrohres, einen solchen von 12 cm bei Anwendung des Kugelrohres (siehe auch Fig. 3). An die Kathode mit ihrer Verlängerung schließt sich ein Raum mit quadratischem Querschnitt an, der die ablenkenden Felder enthält (in der Aufsicht in Fig. 2). In die beiden Seitenwände dieses Raumes sind die Weicheisenpole MP von 3,5 cm Durchmesser und 2 cm Abstand eingelötet, deren

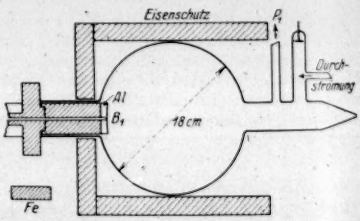


Fig. 3.

einer geerdet ist, während der andere eine isoliert aufgesetzte Messingplatte E trägt, die auf das gewünschte positive Potential gebracht werden kann. Die Weicheisenpole werden zwischen die Pole eines großen Elektromagneten gebracht, der auch die ganze Anordnung trägt. Die obere Platte des Feldraumes enthält einen durch Metallhahn S_2 verschließbaren Pumpstutzen, der zu einer dreistufigen Stahlpumpe P_2 führt. An dem

Fig. 4. $Hg + H_2$.

Fig. 5. $Hg + H_2$.

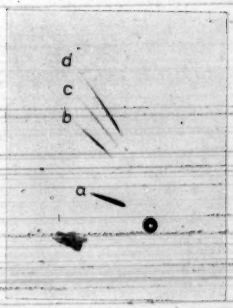
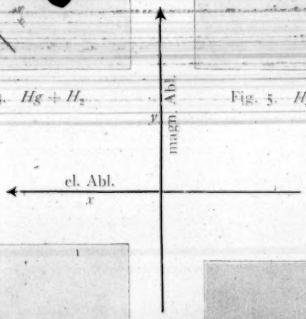


Fig. 6. $Hg + H_2$.



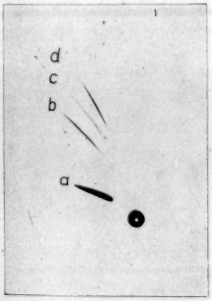


Fig. 7. $Hg + H_2$.

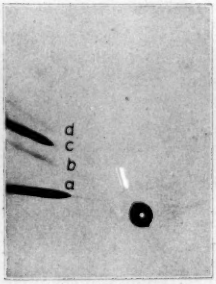


Fig. 8. $Hg + H_2$.

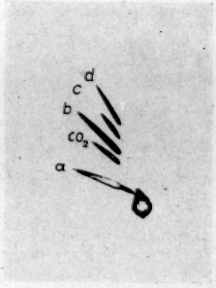


Fig. 9. $Hg + CO_2$.

Feldraum sitzt exzentrisch angebracht der eigentliche Beobachtungsraum, der hinten mit einer starken Glasplatte verschlossen ist. Exzentrisch wurde dieser Raum angesetzt, um möglichst die ganze Platte, die zur Aufnahme dienen sollte, für den positiven Quadranten nutzbar zu machen. Die Platten wurden mittels eines großen Metallschliffes S_3 in den Raum eingeführt und in den Strahl gedreht. Vor der hinteren Abschlußplatte sitzt noch ein Willemitschirm WS, der durch auftreffende Kanalstrahlen zu starker Fluoreszenz erregt wird und als Indikator für visuelle Beobachtung dient.

Als Hochspannungsquelle für das Entladungsrohr diente zumeist ein Induktor mit Glühkathodengleichrichtung, daneben eine vierzigplattige Influenzmaschine. Als Spannungsquelle für die ablenkenden elektrischen Felder wurde eine Batterie von 2000 Volt verwandt, für höhere Felder ein Hochspannungspotentiometer[1]), das an die vierzigplattige Influenzmaschine angeschlossen war. Der Druck im Beobachtungsraum war kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ mm. Der Strom im Entladungsrohr betrug 1—2 MA. Die Spannung variierte zwischen 15—35 KV.

Die beschriebene Apparatur, die nach umfangreichen Vorversuchen entwickelt wurde, besitzt neben vielen Vorzügen (u. a. beträchtliche Kanalstrahlintensität bei ausreichender Strahlfeinheit, ausgez. Vakuum) einen erheblichen Nachteil. Sie erfüllt nicht die Bedingungen, die in Abschn. I für die strenge Gültigkeit der abgeleiteten Beziehungen vorausgesetzt wurden, nämlich Homogenität der Felder und kleine Ablenkungswinkel. Da die Aufnahmeplatte den ablenkenden Feldern ziemlich nahe ist, müssen die Ablenkungswinkel groß gemacht werden, damit auf der Platte benachbarte Parabeln noch getrennt erscheinen; denn das Auflösungsvermögen der Parabelmethode nimmt mit wachsender magnetischer Ablenkung zu. Die relativ großen Ablenkungswinkel bedingen einen großen Polabstand für die ablenkenden Felder und damit eine entsprechende Inhomogenität. Die Abweichungen von der exakten Parabelform, die durch große Ablenkungswinkel einerseits und stark gestreutes Feld anderseits bedingt sind, haben entgegengesetzten Sinn. Es läßt sich daher eine magnetische Feldstärke ausfindig machen, bei der etwa für die Köpfe der Parabeln beide Fehler sich in erster Näherung aufheben. Dann können durch Vergleich der magnetischen Ablenkungen der Parabelköpfe wieder exakte Werte für $(e/m)^{1/2}$ gewonnen werden. Allerdings erfordert diese Art der Auswertung eine Eichung mit einem Kanalstrahl bekannter Zusammensetzung.

1) Wierl, Ann. d. Phys. **82**, 569, 1927.

III. Das Aufnahmeverfahren.

Die photographische Wirksamkeit der schweren Atome, insbesondere der *Hg*.-Atome, im Kanalstrahl ist gering und selbst bei Anwendung der für Kanalstrahlen sehr empfindlichen Paget halfe-tone Platte ziemlich unbefriedigend[1]). Anderseits ist die zerstörende Wirkung, die die schweren Atome auf die Plattenschicht ausüben, so beträchtlich, daß man bei geeigneter Ausnutzung dieses Umstandes für einen genügend intensiven Kanalstrahl zu einem brauchbaren Aufnahmeverfahren gelangen kann[2]). Man bringt zu diesem Zweck eine bereits mit hellem Lampenlicht vorbelichtete photomechanische Platte (auch Diapositivplatte) in den Kanalstrahl und läßt die Schicht durch die auftreffenden Teilchen zerstören bzw. so stark zusammenschlagen, daß der Entwickler an den getroffenen Stellen nur sehr schwer eindringen kann. Entwickelt man die Platte bei hellem Lampenlicht, was dabei nur vorteilhaft ist, so schwärzt sie sich rasch an allen Stellen, die den Kanalstrahlen nicht ausgesetzt waren, während die anderen fast völlig weiß bleiben. Mittels eines sehr starken Fixierbades löst man die weißen Stellen heraus und erhält die Parabelspuren als glasklare Stellen auf schwarzem Grunde. Die Belichtungszeiten für diese Aufnahmen variierten bei der angegebenen Stromstärke und Spannung am Entladungsrohr zwischen 1—4 Stunden.

Daneben mußten gewöhnliche photographische Schwärzungsaufnahmen gemacht werden, und zwar in solchen Fällen, in denen die Strahlintensität zu gering war, um nach dem Vorbelichtungsverfahren zu arbeiten.

Es scheint erwähnenswert, daß sich nicht alle photographischen Platten für Vakuumaufnahmen gleich gut eignen. Die Schicht der eingebrachten Platten bekommt beim Evakuieren sehr leicht Risse und Sprünge, auch werden ganze Teile der Schicht von der Glasplatte abgerissen. Neben Paget halfe-tone Platten haben sich in dieser Hinsicht Eisenberger Diapositivplatten am besten bewährt.

Außer diesen Aufnahmen auf photographische Platten wurden noch Aufnahmen auf gekühlte Metallplatten versucht, über die an anderer Stelle berichtet werden soll (Abschn. IV).

IV. Die Ergebnisse.

Von den mit der angegebenen Apparatur erhaltenen Aufnahmen sind einige charakteristische in Fig. 4—14 wiedergegeben. Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12 sind nach der Vorbelichtungsmethode

1) Aston, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 1915.
2) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915.

hergestellt, die übrigen nach der normalen photographischen Schwärzungsmethode. Die Reproduktionen sind Kontaktabzüge der Originalplatten, sie geben jedoch die Feinheiten stellenweise nicht mit befriedigender Schärfe wieder. Die magnetische Feldstärke ist bei allen Aufnahmen so gewählt, daß die Wasserstoffparabeln weit nach oben abgelenkt sind und nicht mehr auf die Platte fallen können. Die Aufnahmen Fig. 4 und 5 wurden bei geringerer elektrischer Ablenkung gewonnen, als die übrigen, so daß die Parabeln steiler erscheinen. Für die Auswertung der Aufnahmen ist dies jedoch ohne Belang.

Die mit a bezeichnete Parabel entspricht solchen Quecksilberatomen, die einfach positiv geladen durch die ablenkenden Felder gegangen sind. Man erkennt ohne weiteres, daß neben der Parabel a in den Aufnahmen Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 12 noch drei weitere Parabeln b, c, d vorhanden sind, die einem größeren $(e/m)_F$ entsprechen. Für die Teilchen aller vier Parabeln gilt $(e/m)_F = (e/m)_K$; denn die Parabelköpfe liegen auf einer Parallelen zur y-Achse. Eine exakte Ausmessung der Parabeln b, c, d im Verhältnis zur Parabel a zum Zwecke des Vergleichs der spezifischen Ladungen ist nicht möglich aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Gründen. Denn die Stärke des ablenkenden magnetischen Feldes ist zunächst willkürlich gewählt. Wohl aber kann man eine Ausmessung vornehmen, um die relative Lage der vier Parabeln zueinander zu fixieren. Man bedient sich dabei am besten eines Komparators mit Kreuzschlitten. Die y-Achse des gedachten Koordinatensystems wird durch eine Parallele zur Verbindungslinie der Parabelköpfe durch die Mitte des unabgelenkten Fleckes gegeben. Damit ist auch die x-Achse bestimmt. Man hat an Hand dieser Ausmessungen die Möglichkeit festzustellen, ob sich die Parabeln b, c, d bei Änderungen der Entladungsbedingungen relativ zu a verschieben. (Aufn. Fig. 4—13 zylinderförmiges Entladungsrohr.)

Die Fig. 4—6 zeigen, wie sich das Intensitätsverhältnis der Parabeln b, c, d untereinander verändert mit zunehmender Gebrauchszeit eines Entladungsrohres. Die relative Lage der Parabeln b, c, d zu a bleibt vollständig erhalten, während die Parabel c, die in Fig. 4 und 5 sehr stark erscheint, in Fig. 6 weit hinter b und d zurückbleibt. Aufnahmen von der Art Fig. 4 und 5 wurden nur sehr selten erhalten. Die dort herrschende Intensitätsverteilung stellt augenscheinlich nur einen Übergangszustand dar, während die Verteilung in Fig. 6 immer wieder angetroffen wurde. Fig. 7 zeigt die einwandfreie Reproduzierbarkeit der stabilen Intensitätsverteilung mit einem Zylinderrohr ganz anderer Ausmaße.

Wie hier vorgreifend bemerkt werden muß, ergab eine exakte Ausmessung der Aufnahme Fig. 12 für die spezifischen Ladungen der Parabeln b, c, d im Verhältnis zu der spezifischen Ladung der Parabel a (Hg^+) die Werte $(e/m)_a \cdot 7{,}9$; $(e/m)_a \cdot 12$; $(e/m)_a \cdot 18{,}1$. Mithin kommen im wesentlichen für die Parabeln b, c, d folgende Deutungen in Betracht:

1. Die Ionen, die den Parabeln b, c und d zugehören, sind Hg.-Atome, die 8, 12 und 18 Elektronen verloren haben und die im Kathodenfall und in den ablenkenden Feldern gleich hoch geladen waren.

2. Den Parabeln b, c und d gehören einfach positiv geladene Ionen zu, deren Atom- oder Molekulargewicht $\frac{200}{7{,}9} = 25{,}3$; $\frac{200}{12} = 16{,}7$ und $\frac{200}{18{,}1} = 11$ ist. Die Parabel d könnte C^+-Atomen, c O^+-Atomen und b CO^+- oder C_2^+-Molekülen entsprechen. ($C = 12$; $O = 16$; $CO = 28$; $C_2 = 24$.)

Die photographische Wirksamkeit der Parabeln b, c, d ist ebenso, wie die der Parabel a sehr gering, anderseits ihre Wirkung auf die Plattenschicht beim Vorbelichtungsverfahren sehr kräftig. Die photographischen Schwärzungen, die von den Parabeln a, b, c, d erhalten werden, verschwinden sehr leicht wieder im Entwickler. Die angegebenen Erscheinungen deuten bereits darauf hin, daß die Deutung 1) — wenn sie auch zunächst sehr unwahrscheinlich ist — nicht völlig abwegig genannt werden kann. Bei Annahme der Deutung 2) ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Messung gefolgerten Werten für die Atom- und Molekulargewichte der Kanalstrahlteilchen und den bekannten für CO, O und C keine allzugute. Anderseits ist — bei Annahme der Deutung 1) — die Forderung nach der ganzzahligen Änderung der Ladungswerte durch die Zahlen 7, 9; 12; 18,1 mit großer Annäherung erfüllt. Allerdings muß dabei vorausgesetzt werden, daß die Meßgenauigkeit eine genügend große ist. Für Deutung 1) ist noch folgender Umstand von Wichtigkeit. Setzt man einer Sauerstoffentladung etwas Quecksilberdampf zu, so tritt im Kanalstrahl neben O^+, O^- mit beträchtlicher Intensität auf[1]). Fig. 10 zeigt eine Aufnahme von Hg-Kanalstrahlen in Luft. Im positiven Quadranten erkennt man neben einer feinen O^{2+}-Parabel eine O^+-Parabel, die deutlich einen (durch Pfeil bezeichneten) Vorstoß zeigt, der solchen Teilchen entspricht, die im Kathodenfall zweifach geladen waren und auf ihrem Wege zu den ablenkenden Feldern ein Elektron wiedergewonnen haben. Im negativen Quadranten kann

1) Wien-Harms Handb., Kanalstr., S. 606.

Fig. 10. Hg + Luftrest.

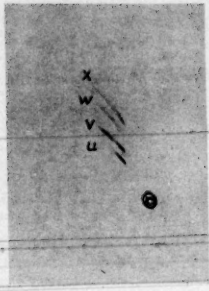


Fig. 11. CO_2.

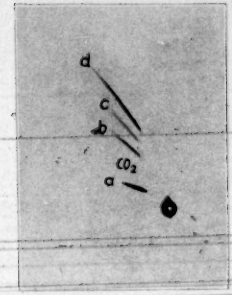


Fig. 12. $Hg + H_2$.

Fig. 13. $Hg + CO_2 + H_2$.

Fig. 14. $Hg + H_2$.

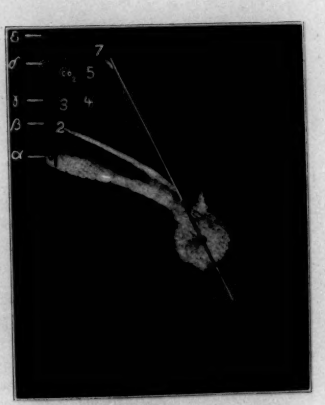


Fig. 15. (Thomson.)

man den Ansatz der O^--Parabel erkennen und (durch Pfeil bezeichnet) wiederum den Vorstoß. Das heißt, daß bei Anwesenheit von Quecksilber sogar O^{2-}-Teilchen in großer Zahl vorhanden sind. Die Parabel c wurde aber (ebensowenig wie die Parabeln a, b und d) niemals im negativen Quadranten gefunden, wie dies der Fall sein sollte, wenn die Parabel c O^+-Teilchen entsprechen würde.

Um festzustellen, ob die Parabeln b, c und d hochgeladenen Quecksilberatomen zugeschrieben werden dürfen oder nicht, wurden verschiedene Nachweismethoden versucht. Obwohl nach den erhaltenen Aufnahmen scheinbar keinerlei Umladungen zwischen Kathodenfall und Feld stattfinden, wird ihr Nachweis letzten Endes doch nur eine Intensitätsfrage sein; d. h. es ist unwahrscheinlich, daß alle Teilchen ohne Ladungsänderung den Kanal passieren, mag auch der Anteil der umgeladenen Teilchen im Kanalstrahl sehr gering sein. Wenn also einzelne Teilchen hoher positiver Ladung ihre Elektronen bis auf eines wiedergewinnen, dann muß die Parabel a einen Vorstoß über ihren normalen Kopf hinaus nach dem unabgelenkten Fleck zu zeigen. In Fig. 8 wurden die Parabelköpfe durch ein sehr hohes elektrisches Feld von ca. 3500 V/cm weit abgelenkt und man erkennt einen schwachen Vorstoß der Parabel a. Dasselbe erkennt man in Fig. 9 etwas deutlicher. Der Vorstoß zeigt hier ein deutliches Maximum bei einer elektrischen Ablenkung, die halb so groß ist als die des eigentlichen Parabelkopfes. Wir haben es hier mit solchen Quecksilberatomen zu tun, die im Kathodenfall zweifach positiv geladen waren, jedoch vor Durchquerung der ablenkenden Felder ein Elektron wieder aufgenommen haben. Die diesem Vorstoß entsprechende Hg^{2+}-Parabel wurde niemals beobachtet. Benutzt man, wie in dieser Aufnahme, Kohlensäure statt Wasserstoff als Trägergas für die Quecksilberkanalstrahlen, dann müssen sich den Parabeln b, c und d, sofern diese dem Quecksilberatom zugehören, solche Parabeln überlagern, die CO^+, O^+, und C^+ entsprechen. Dadurch muß eine Verschiebung der ursprünglichen Parabeln b, c und d gegen die Parabel a eintreten. Bei Ausmessung der Platte (Fig. 9, $Hg + CO_2$) ergibt sich dies in der Tat, und zwar erfolgt die Verschiebung von 25 gegen 28, von 16,6 gegen 16 und von 11,1 gegen 12. b und d verschieben sich also gleichsinnig nach unten, während c nach oben rückt. Um diese Verhältnisse gänzlich klar zu stellen, wurde nunmehr ein quecksilberfreies Entladungsrohr nur mit Wasserstoff betrieben und zunächst während des Reinigungsvorganges von Luftresten einige Aufnahmen gemacht. Die Aufnahmen zeigten zunächst eine gut erkennbare O-Parabel und sehr schwache Parabeln, die C, CO und CO_2 zukamen. Bei zunehmender Reinigung verschwanden diese Parabeln fast gänzlich und die dritte Aufnahme nach dem in Abschn. III beschriebenen Vorbelichtungsverfahren bürgte dafür, daß ihre Intensität im Vergleich zu den früher mit Quecksilber erhaltenen Parabeln verschwindend gering war. Nunmehr wurde statt des Wasserstoffes Kohlensäure in das Rohr eingelassen. Gleichzeitig mit den nun folgenden Kohlensäurenaufnahmen wurde die magnetische Feldstärke geändert, und zwar so lange, bis die Ordinaten der Köpfe der erhaltenen CO_2^+, CO^+, O^+, C^+-Parabeln richtige Werte für die spezifischen Ladungen der verglichenen Parabelspuren ergaben. Damit war die in Abschn. II geforderte Eichung durchgeführt. In diesem Falle darf man natürlich die Parabeln nur in der Verbindungslinie ihrer Köpfe miteinander vergleichen, alles andere führt zu falschen Ergebnissen. Eine der mit Kohlensäure erhaltenen Parabeln zeigt Fig. 11. Nach fünfstündiger Belichtung ergaben sich die Parabeln in ziemlicher Feinheit. Nachdem die Kohlensäure abgepumpt und die Kathode von niedergeschlagenem Kohlenstoff gereinigt war, wurde bei gleichen Feldbedingungen wieder eine Wasserstoff-Quecksilberaufnahme von nur eineinhalb Stunden Belichtungszeit gemacht. Diese Aufnahme zeigt Fig. 12. Man erkennt ohne weiteres, daß die Verhältnisse von Fig. 6 und 7 reproduziert sind. Vergleicht man Fig. 11 und 12 miteinander, so erkennt man sofort die Realität der unter Fig. 9 bereits konstatierten Parabelverschiebung zwischen Kohlensäure und Quecksilberkanalstrahlen. In Fig. 11 entspricht $u - CO_2^+$; $v - CO^+$; $w - O^+$; $x - C^+$. Die Parabel w liegt näher an x als an v. In Fig. 12 hat die bereits angegebene Verschiebung stattgefunden. Die Parabeln b und d liegen höher als v und x, hingegen liegt c tiefer als w. Die gegenläufige Verschiebung bewirkt, daß nunmehr die mittlere Parabel, die zuvor der obersten nahe lag, näher an die Parabel b heranrückt und dabei sogar die Mittellinie zwischen b und d nach b zu überschreitet.

Wenn nun die in Fig. 11 und 12 gezeigte Verschiebung und die angeschlossenen Betrachtungen in der Tat dafür sprechen sollen, daß die Parabeln b, c, d nicht mit CO^+, O^+ und C^+ identisch sind, so muß sich bei genügender Parabelfeinheit eine Trennung wenigstens einer dieser Hg-Parabeln von der zugehörigen Gasparabel (bzw. C-Parabel) zeigen lassen. Da man zu diesem Zweck noch stärker als bisher ausblenden muß, wird die Vorbelichtungsmethode unbrauchbar und man muß mit der einfachen photographischen Methode auszukommen versuchen. Eine so gewonnene Aufnahme zeigt

Fig. 13. Einem Quecksilberkanalstrahl in Wasserstoff wurden geringe Mengen Kohlensäure zugefügt. Man darf nur geringe Mengen Kohlensäure benutzen, damit die Schwärzungen der relativ leichten Atome und Moleküle ebenso gering bleiben, wie die mit den schweren Quecksilberatomen erreichbaren. Man erkennt die einfach geladenen *Hg*-Parabel a, die durch *O* und *C* verbreiterten Parabeln c und d und die Parabel b, ferner unterhalb der letzteren (durch Pfeil bezeichnet) die getrennte, wenn auch sehr feine *CO*-Parabel. (Im Original deutlicher.) Damit scheint bewiesen, daß die Parabel b nicht mit *CO* identisch sein kann, daneben auch die Vermutung weiterhin gestützt, daß c und d nicht mit *O* und *C* zusammenfallen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß alle Schwärzungsaufnahmen wegen ihrer geringen Kontraste nur mittels eines aufgelegten Maßstabes und nicht mittels des Kreuzschlitten-Komparator ausgemessen werden konnten.

Versuche, die zum direkten Nachweis des Quecksilbers in den Parabeln unternommen wurden, müssen als gescheitert bezeichnet werden. Eine mit flüssiger Luft gekühlte polierte Aluminiumplatte, die in den Strahl gestellt wurde, zeigte Spuren der Parabeln und des unabgelenkten Fleckes. Jedoch wurden darauf keine reaktionsfähigen Mengen Quecksilber angereichert, denn die Platte ergab in feuchte Luft gebracht an keiner der getroffenen Stellen Bildung von Aluminiumhydroxyd, obwohl diese Reaktion schon bei Anwesenheit ziemlich geringer Mengen Quecksilber einzutreten pflegt. Ein zweites empfindliches Reagens auf Quecksilber ist Joddampf. Das entstehende Jodquecksilber ist von charakteristischer roter Farbe. Eine unbelichtete ausfixierte photographische Platte wurde in den Strahl gebracht in der Hoffnung, daß auf der Gelatineschicht merkbare Quecksilbermengen festgehalten würden. In Joddampf gebracht, trat auf der Platte an keiner der getroffenen Stellen — weder im unabgelenkten Fleck, noch in einer der Parabeln — eine Rotfärbung durch Bildung von Jodquecksilber ein. Die Parabeln waren jedoch immer als ein metallisch glänzender brauner Streifen sichtbar. Nach Weyssenhoff[1]) werden auf einer mit flüssiger Luft gekühlten Goldplatte alle Atome eines auftreffenden Quecksilberdampfstrahles festgehalten. Es zeigte sich, daß für den Quecksilberkanalstrahl etwas Analoges nicht zutrifft. Eine mit Quecksilberkanalstrahlen beschossene, mit flüssiger Luft gekühlte Goldplatte ergab in Joddampf gebracht an den getroffenen Stellen ebensowenig eine Rotfärbung, wie die Gelatineplatte. Wahrscheinlich ist die zerstäubende Wirkung der raschen Kanalstrahlteilchen so groß, daß trotz der starken Kühlung keine ausreichenden Niederschläge von metallischem Quecksilber gewonnen werden können.

Die Untersuchung mittels der Goldplatte ergab jedoch ein anderes wichtiges Resultat. Sie wurde mit Kohlensäure als Trägergas gemacht. Die CO_2-Parabel erschien beinahe ebenso intensiv, wie die Parabeln a, b, c, d als glänzender Streifen auf der Goldplatte. Jede der Parabeln b, c, d zeigte sich in den langauslaufenden Enden deutlich in je zwei aufgespalten, eine Erscheinung, die man als Trennung von Hg^{8+} gegen CO^{+}; Hg^{12+} gegen O^{+} und Hg^{18+} gegen C^{+} deuten kann, sofern man berücksichtigt, daß im Entladungsrohr nur Kohlensäure und Quecksilber vorhanden war. Nahm man die Platte aus dem Vakuum heraus und ließ sie sich langsam erwärmen, so verschwanden zunächst die CO_2-Parabel und darauf[hin] die Aufspaltungen der Parabeln b, c und [d]. Die Parabeln a, b, c und d zeigten ein genau gleiches Aussehen, ergaben jedoch wie bereits bemerkt, in Joddampf keinerlei Reaktion. Nach kurzer Zeit verschwanden auch die Parabeln b, c, d etwa in der Reihenfolge ihrer Intensität. b war am längsten wahrnehmbar. Auch die Parabel a diffundierte langsam in die Goldplatte hinein.

Da die Möglichkeit bestand, daß das Auftreten der Parabeln b, c, d von der Form des Entladungsrohres abhing, wurde statt des zylindrischen Entladungsrohres ein kugelförmiges angesetzt. In Fig. 3 ist die Anordnung zu erkennen. Die Kathode wurde mittels eines zylindrischen Eisenstückes mit 3 mm Bohrung verlängert und die Blende B_1 — diesmal als Hohlkathode mit 18 cm Kr. Radius ausgebildet — wieder davor angebracht. Außerdem mußte ein besonders großer Eisenschutz Verwendung finden. Da die Kanalstrahl-Intensität aus einem kugelförmigen Entladungsrohr viel geringer gefunden wurde als die aus einem zylinderförmigen, konnte die Vorbelichtungsmethode zur Aufnahme der Parabeln keine Anwendung finden. Die Aufnahmen wurden mit der normalen photographischen Schwärzungsmethode gemacht. Eine Aufnahme, die die Verhältnisse einigermaßen erkennen läßt, ist in Fig. 14 wiedergegeben. Man erkennt, daß zwischen Kugelrohr und Zylinderrohr kein wesentlicher Unterschied bestehen kann, da die Parabeln a, b, d unverändert wiederkehren und die Parabel c wohl nur infolge ihrer geringeren Intensität nicht wahrnehmbar ist.

Auch eine Abhängigkeit der Parabeln a, b, c, d von der Größe des Entladungspotentials, bzw. des Wasserstoffdruckes im Entladungsrohr konnte nicht konstatiert werden. Die Aufnahme Fig. 12 ist mit einer magnetischen Feldstärke ge-

1) Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **58**, 505, 1919.

macht, bei der die Ordinaten der Parabelköpfe — mit CO_2 geeicht — wieder richtige Werte für das Verhältnis der spez. Ladungen der Parabeln untereinander zu finden gestatten. Die Ausmessung der Platte wurde nach der bereits angegebenen Methode mit dem Kreuzschlittenkomparator durchgeführt. Es wurden zwei Meßreihen für das Ordinatenverhältnis $y_a : y_b : y_c : y_d$ aufgenommen. Jeder Wert von y wurde aus drei verschiedenen Einstellwerten des Komparators gemittelt. Es ergaben sich die Verhältniszahlen:

a	b	c	d
$(e/m)_a$	$7{,}9\,(e/m)_a$	$12\ (e/m)_a$	$18{,}1\,(e/m)_a$
$(e/m)_a$	$7{,}8\,(e/m)_a$	$11{,}9\,(e/m)_a$	$18{,}2\,(e/m)_a$

Die Genauigkeit der Messung ist im wesentlichen abhängig von der Sicherheit, mit der man die Mitte des unabgelenkten Fleckes und die Verbindungslinie der Parabelköpfe bestimmen kann. Jedenfalls dürfte der Fehler, der daraus für die angegebenen Werte erwachsen kann, kleiner als 2 Proz. sein.

V. Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, daß die Ansicht J. J. Thomson über die Art der Ionisierbarkeit des *Hg*-Atoms zu Recht besteht, daß nämlich die Lostrennung der Elektronen nicht Elektron nach Elektron, sondern in gewissen Stufen erfolgt. Bei der Aufnahme von J. J. Thomson (Fig. 14) zeigt der Vorstoß der siebenfach geladenen Teilchen entsprechenden Parabel deutlich, daß diese siebenfach positive Ladung aus einer achtfachen im Kathodenfall durch Aufnahme eines Elektrons vor Durchquerung der Felder entstanden sein muß; denn die elektrische Ablenkung, die das Intensitätsmaximum dieser Parabel 7 erleidet, ist nur $^7/_8$ des Betrages, den die einfach geladene und beschleunigte CO_2-Parabel erfahren hat. Verbindet man (wie in Fig. 15 geschehen) das Maximum von Parabel 7 mit dem Nullpunkt, so liegen auf dieser Geraden alle *Hg*-Teilchen, die den Kathodenfall achtfach geladen durchlaufen haben, ganz gleich, welche Ladung sie im Feld gehabt haben mögen. Daraus schließt Thomson, daß die den Parabeln 2—7 zugehörigen Teilchen alle achtfach vor der Kathode geladen waren und nur durch Umladung zwischen Kathode und Feld Ladungen von 2—7 erlangen konnten. Auch die Hg^+-Parabel stößt bis in den unabgelenkten Fleck vor, also werden auch hier Teilchen mit achtfacher Beschleunigung zu vermuten sein, die alle verlorenen Elektronen bis auf eins wieder erhalten haben. Außerdem zeigt die Parabel 1 senkrecht unter dem Kopf der CO_2-Parabel eine weitere Verdickung, die solchen Teilchen entspricht, die einfach geladen durch Kathodenfall und Feld gegangen sind. Man hat also nach der Deutung Thomsons im Kathodenfall nur einfach und achtfach geladene Quecksilberatome. Wenn man die Parabel 7 näher betrachtet, so erkennt man, daß sie noch weit über die gezogene Gerade hinweg nach dem Nullpunkt zu vorstößt. Das kann nichts anderes bedeuten, als daß noch weitere Teilchen vorhanden sein müssen, deren Ladung im Kathodenfall größer als 8 war. Mißt man den Vorstoß aus, so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die maximale Ladung der Teilchen im Kathodenfall etwa $2 \cdot 8 = 16$ beträgt.

Für die Deutung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bedeutet dieser Befund eine wesentliche Stütze. Obwohl niemals exakt nachgewiesen werden konnte, daß die Parabeln b, c und d dem Quecksilberatom zugehören, erscheint es nunmehr nicht mehr ungerechtfertigt, diese Parabeln acht-, zwölf- und achtzehnfach positiv geladenen *Hg*-Ionen zuzuschreiben. Nach dem Stonerschen Schema[1]) würden sich als bevorzugte Ionisationsstufen des Quecksilberatoms die Ladungszahlen 2, 8, 12, 16, 18 und 20 ergeben. Die gefundenen Parabeln a, b, c, d entsprechen den Ladungszahlen 1 (2), 8, 12, 18. Die Ladungszahl 2 wurde in Klammer gesetzt, um anzudeuten, daß sie nur als Vorstoß der Parabel a und nicht als selbständige Parabel gefunden wurde. Bemerkenswert ist ferner noch, daß die bei Thomson vorhandenen Umladeparabeln (2—7 fache Ionisation) hier gänzlich fehlen, vielleicht wegen der völlig anderen Vakuumverhältnisse. Es darf aber hervorgehoben werden, daß zwischen den Thomsonschen Untersuchungen und den vorliegenden eine recht gute Übereinstimmung besteht. Auch die Ergebnisse Astons stehen mit denen dieser Arbeit in keinem Widerspruch.

VI. Zusammenfassung.

Unter Anwendung der gleichzeitigen magnetischen und elektrischen Ablenkung (Parabelmethode) auf einen Quecksilberkanalstrahl wurden die Ionisationsstufen des Quecksilberatoms untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer Wasserstoffentladung, der geringe Mengen *Hg*-Dampf zugesetzt waren, außer den Wasserstoffparabeln und der Hg^+-Parabel a noch andere Parabeln b, c, d auftraten, die als Parabelspuren mehrfach geladener Quecksilberatome gedeutet werden konnten. Es galt zu erweisen, daß die größeren spez. Ladungen der Parabeln b, c, d $(e/m)_b = 7{,}9\,(e/m)_a$; $(e/m)_c = 12\,(e/m)_a$; $(e/m)_d = (e/m)_a \cdot 18{,}1$ sich besser erklären lassen durch

1) Stoner, Phil. Mag., Oktober 1924.

Annahme mehrfacher Ladungen als durch Annahme einer geringeren Teilchenmasse. Daß die Faktoren 7,9; 12; 18,1 ganzzahlig oder nahezu ganzzahlig gefunden wurden, sprach — nach den Ausführungen des Abschnitts I — für die Annahme mehrfacher Ladungen gleicher Teilchenmasse. An Hand eines Teils von Untersuchungen wurde gezeigt, daß dieser Deutung in der Tat ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden kann. Ein direkter chemischer Nachweis des Quecksilbers in den Parabeln a, b, c, d konnte nicht durchgeführt werden, da die starke Zerstäubungswirkung der Kanalstrahlen eine Anreicherung reaktionsfähiger Mengen verhinderte. Eine Überprüfung der Thomsonschen Aufnahme (Fig. 15) zeigte, daß auf Ionisationsgrade bis etwa Hg^{6+} aus einem Vorstoß der Parabel 7 geschlossen werden kann. Ein Vergleich der den Parabeln b, c, d zugehörenden Ladungszahlen (Hg^{8+}, Hg^{12+} Hg^{18+}) mit den im Stonerschen Schema geforderten ergab eine gute zahlenmäßige Übereinstimmung.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Wohlwollen bin ich meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Geheimen Rat Professor Dr. W. Wien zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. E. Rüchardt, unter dessen Leitung die Arbeit zu Ende geführt wurde, danke ich an dieser Stelle für seine Bemühungen auf das herzlichste. Auch Herrn Dr. F. Kirchner bin ich für manche wertvolle Anregung zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Von B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack.

In einer vorläufigen Mitteilung hat der eine von uns[1]) eine Methode beschrieben, um die Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei Hochfrequenz zu bestimmen. Mit der noch sehr unvollkommenen Apparatur gelang es, die von Debye und Falkenhagen[2]) vorausgesagte Erhöhung der Leitfähigkeit in der richtigen Größenordnung festzustellen. Diese Apparatur wurde soweit geändert und verbessert, daß sie relative Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit auf $\pm 1{,}5\,‰$ im Bereich von 10—30 m Wellenlänge erlaubt. Im folgenden soll die neue Apparatur kurz beschrieben und die Messungen an $MgSO_4$ mitgeteilt werden.

Für die Eigenwelle des Resonanzkreises (Fig. 1) sind nicht nur die Größen L, C_2 und C_2, sondern auch die Verbindungen (verteilte Impedanz) wesentlich. Aus diesem Grunde müssen

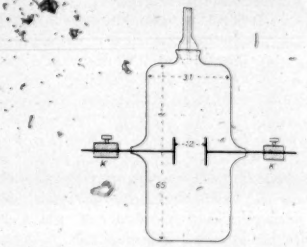


Fig. 1.

L, C_1 und C_2 einzeln möglichst konstant gehalten werden. Es zeigte sich ferner, daß die Verwendung zweier Elektrolytzellen, die miteinander verglichen werden, besonders bei kürzeren Wellen zu großen Schwierigkeiten führte. Bei diesen hohen Frequenzen sind die dielektrischen Verluste im Glas sehr groß. Auch ändert sich der Verlust mit dem Abstande der Platten und der Frequenz. Es war deshalb angezeigt, nur eine Zelle mit fest eingeschmolzenen Platten zu be-

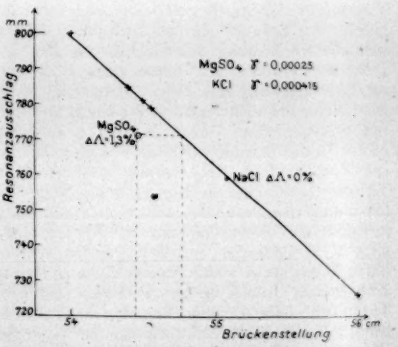


Fig. 2.

nutzen. Die Form der Zelle ist aus Fig. 1 zu ersehen (Masse in mm). Die eingeschliffene Kapillare dient dazu, eine gut definierte Füllhöhe zu haben. Bei der Messung wird die Zelle nacheinander mit mehreren KCl-Lösungen, nicht sehr voneinander abweichender Konzentrationen, gefüllt und der dazugehörige Resonanzausschlag

1) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928.
2) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928.

gemessen. Die Dielektrizitätskonstante, d. h. die Kapazität der Zelle, bleibt bei derartig geringen Konzentrationsänderungen, wie auch beim Übergang zu der $MgSO_4$-Lösung innerhalb des Fehlers konstant. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit in einer Wheatstoneschen Brücke mit etwa 1000 Hertz auf $\pm$ 2 ‰ bestimmt. Auf diese Art

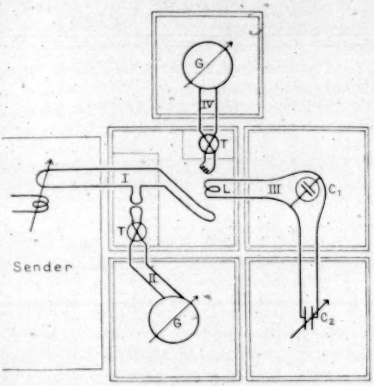


Fig. 3.

erhält man eine „Eichkurve" für den Resonanzausschlag als Funktion der Niederfrequenzleitfähigkeit. In Fig. 2 ist eine solche Kurve eingezeichnet. (Als Abszisse ist die Stellung der Wheatstoneschen Brücke, als Ordinate der Galvanometerausschlag eingetragen.) Dann füllt man die Zelle mit einer anderen Lösung, z. B. $MgSO_4$, deren Konzentration so gewählt ist, daß die Leitfähigkeit in das Gebiet der gemessenen KCl-Lösungen hineinfällt und mißt wieder Resonanzausschlag und Niederfrequenzleitfähigkeit. Diese Messung ist mit ⊙ in der Fig. 2 eingetragen. Der Punkt liegt nicht auf der Eichkurve, d. h., die KCl-Lösung, die bei Niederfrequenz die gleiche Leitfähigkeit hat wie die $MgSO_4$-Lösung, gibt einen anderen Resonanzausschlag. Das bedeutet, daß die Hochfrequenzleitfähigkeiten verschieden sind. Hierdurch ist es möglich, die relative Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\Lambda$ zwischen KCl und $MgSO_4$ zu bestimmen. Die Auswertung der prozentualen relativen Änderung geschieht so, daß man die Niederfrequenzleitfähigkeit der KCl-Lösung aus der Figur entnimmt, deren Resonanzausschlag gleich ist dem des $MgSO_4$. Außerdem ist in der Figur mit ○ eine Messung an $NaCl$ eingetragen. Der Punkt liegt auf der Kurve; die Hochfrequenzleitfähigkeit des $NaCl$ weicht also nicht von der des KCl ab, was mit der Theorie in Übereinstimmung steht.

Die Apparatur selber ist in Fig. 3 schematisch gezeichnet. Der Sender ist ein Holbornsender mit Telefunken R. V. 218-Röhren. Mittels einer variabeln Kopplung wird die Energie auf einen unabgestimmten Zwischenkreis (I) geleitet, dessen Stromaufnahme in einem aperiodischen „Energie-Kontroll-Kreis" (II) gemessen wird. Mit dem Zwischenkreis ist der eigentliche Meßresonanzkreis (III) gekoppelt. Der Energie-Kontrollkreis (II) besteht aus einer Drahtschleife und Thermokreuz mit Spiegelgalvanometer. Der Resonanzkreis ist im Prinzip derselbe wie in der alten Apparatur: Spule, Drehkondensator und Meßzelle parallel geschaltet. Der Resonanzausschlag wird gemessen in einem aperiodischen Kreis (IV) mit Thermokreuz (empfindlichstes von Siemens und Halske, 8 m V bei 10 m A) und Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-8} Amp.), das für große Ströme (geringe Leitfähigkeit) noch geshuntet wird. Um eine direkte Einwirkung des Zwischenkreises auf den Meßkreis (IV) auf ein Minimum herabzusetzen, sind die beiden Kopplungsspulen unter einem Winkel von 90 Grad angebracht. Die Energie des Zwischenkreises wird ständig kontrolliert und mittels der variabeln Kopplung konstant gehalten. Die einzelnen Teile der Apparatur sind, wie dies aus der Figur ersichtlich ist, voneinander durch doppeltgepanzerte Kästen geschützt. Eine Einwirkung aufeinander oder von außen her ist so vollkommen vermieden. Die Genauigkeit der Ablesung ist so, daß die Resonanzausschläge auf $^1/_2$ ‰ gemessen werden können. Die Temperatur wird konstant gehalten, indem sämtliche Lösungen in einem Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann rasch umgefüllt und gemessen

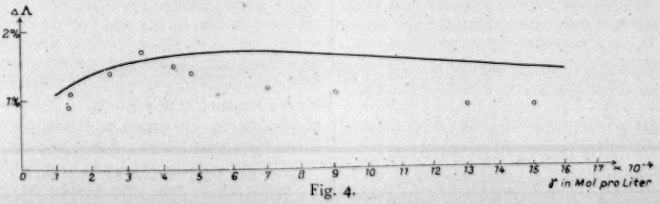


Fig. 4.

werden. Da die Temperatur des Zimmers nur wenig von der des Thermostaten abweicht, bleibt die Temperatur der Lösung lange Zeit auch in der Zelle konstant. Eine Probe hat ergeben, daß sich die Leitfähigkeit während einer halben Stunde nicht änderte, also änderte sich auch die Temperatur nicht. Das Leitfähigkeitswasser wurde selbst in Quarz destilliert (Leitfähigkeit $1{,}5 \times 10^{-6}$) und jede Lösung immer frisch hergestellt. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde die Kopplung verschiedentlich geändert, wobei sich keine Änderungen der Werte ergaben.

In Fig. 4 sind nun die Meßresultate an $MgSO_4$ dargestellt. Die Abszisse gibt die Konzentration in Mol pro Liter, die Ordinate, die prozentuale Abweichung verglichen mit KCl. Jeder Punkt ist der Mittelwert aus einer größeren Zahl von Beobachtungen an verschiedenen Lösungen und zu verschiedenen Zeiten. Bei den ungünstigsten Meßreihen ist der mittlere Fehler der Einzelmessung $\pm$ 0,25 Proz., der des Resultates $\pm$ 0,15 Proz. Zum Vergleich ist in der gleichen Figur die theoretisch[1]) errechnete Kurve eingetragen, wobei aber nicht vergessen werden möge, daß die Anwendung der Theorie auf die höheren Konzentrationen fraglich erscheint. Wir sehen von einer eingehenden Diskussion der Resultate vorläufig ab, bis die Messungen an anderen Substanzen und bei anderen Wellenlängen, die zur Zeit in Arbeit sind, abgeschlossen sind. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 16 m und einer Temperatur von 25 Grad vorgenommen. In den 2 Tabellen sind die experimentell bestimmten und die theoretischen Werte angegeben.

Theoretische Werte		Experimentelle Werte	
γ	ΔA	γ	ΔA
0,0001	1,13	0,00013	0,9
0,0002	1,40	0,000135	1,1
0,0003	1,54	0,00025	1,4
0,0004	1,63	0,000335	1,7
0,0005	1,66	0,000425	1,5
0,0007	1,74	0,000475	1,4
0,0009	1,66	0,0007	1,2
0,0012	1,57	0,0009	1,1
0,0016	1,43	0,0013	0,8
0,0020	1,28	0,0015	0,8

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Debye für sein stets förderndes Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, herzlichst danken.

1) Unter Benutzung der Zahlen von Debye u. Falkenhagen, l. c. S. 421.

Leipzig, Phys. Inst. der Univ., Aug. 1929.

(Eingegangen 22. August 1929.)

Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle.

Von C. Zwikker.

Die in der Richardsonschen Formel für den Sättigungsstrom i der Glühelektronenemission:

$$i = A T^2 e^{-\frac{b}{T}} \qquad (1)$$

(T = absolute Temperatur) auftretenden Konstanten A und b hängen, wie bekannt, weitgehend ab von dem Zustand der Oberfläche des Metalles, und zwar hat sich ergeben, daß bei Anlagerung einer Schicht, die aus elektronegativen Atomen besteht, A und b beide größer werden;

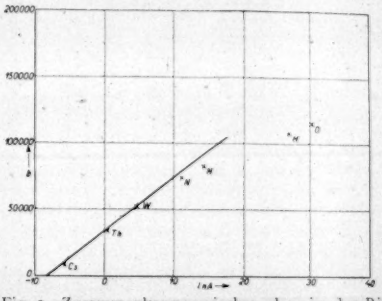


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den in der Richardsonschen Formel auftretenden Konstanten A und b für Wolfram, bedeckt mit verschiedenen Oberflächenschichten. Die bei den × stehenden Buchstaben deuten die bedeckende Substanz an.

bei Anlagerung von elektropositiven Atomen werden beide kleiner. Richardson hat darauf hingewiesen[1]), daß innerhalb der Meßfehlergrenzen ein linearer Zusammenhang besteht zwischen $\ln A$ und b:

$$b = c \ln A + d, \qquad (2)$$

wo c und d Konstanten sind. Für Wolfram und Platin als Untergrund ist diese Regel dargestellt in den Figuren 1 und 2.

Diesen beiden Beispielen habe ich noch zwei andere hinzufügen können, nämlich mit Zirkon und Hafnium als Untergrund. Bei der Messung der Glühelektronenemission an frischen Zirkon- oder Hafniumdrähten findet man für A eine Zahl, die weit größer ist als die von Dushman und anderen angegebene universale Konstante $A_0 = 60{,}2$ Amp/sec^2 grad^2[2]). Nach längerer Brenndauer dieser Drähte nimmt die Emission in dem für die Messungen geeigneten Temperaturbereich allmählich zu. Dies spricht sich in einer allmählichen Herabsetzung der Austrittsarbeit, also der

1) Proc. Roy. Soc. A **91**, 524, 1915.
2) Zwikker, Proc. Amsterdam **24**, 792, 1926.

Konstanten b aus, welche aber mit einer gleichzeitigen Herabsetzung der Konstanten A verknüpft ist. Der Alterungsprozeß kann fortgesetzt werden, bis b und A einen konstanten Wert erreicht haben, der durch weiteres Altern der

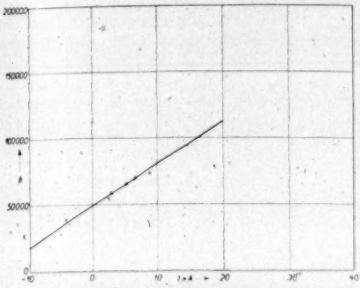


Fig. 2. Zusammenhang zwischen A und b für Platindrähte von verschiedener Gasbeladung.

Drähte nicht mehr zu ändern ist. Die in verschiedenen Stadien dieses Alterungsprozesses von mir bestimmten Werte der Konstanten A und b sind in ihrem gegenseitigen Zusammenhang die folgenden:

Zirkon:		Hafnium:	
A	b	A_1	b
37 200	60 600	55 000	59 500
9 500	58 000	6 600	56 900
3 000	52 300	1 000	50 300
330	47 900	70	43 900
		14,5	41 000

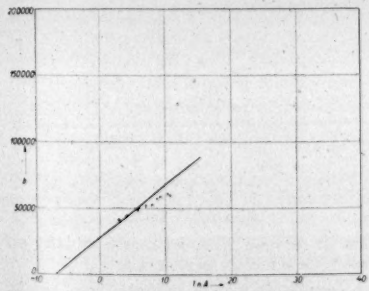


Fig. 3. Zusammenhang zwischen A und b für Zirkon- und Hafniumdrähte mit verschiedener Oxydbedeckung + Hf. × Zr.

In der Figur 3 sind diese beiden Meßreihen graphisch wiedergegeben. Wiederum ergibt sich das Bestehen der linearen Relation:

$$b = c \ln A + d.$$

Aus chemischen Gründen sind wir veranlaßt, eine oberflächliche Beladung des Zirkons und Hafniums mit elektronegativen Gasatomen, hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff anzunehmen. Das Verhalten des Zirkons und des Hafniums bei längerem Glühen, das ganz dem Verhalten des Platins ähnlich ist, führt wohl zu der Hypothese, daß die Änderung der Konstanten A und b einer allmählichen Entgasung der Oberfläche zu verdanken ist.

Was nun auffällt bei der Betrachtung dieser vier Fälle ist die Tatsache, daß die Neigung zu den Koordinatenachsen bei den vier geraden Linien der Figuren 1 bis 3 ungefähr dieselbe ist, und zwar von der Ordnung $c = 3000^0\ K$, d. h. von der Ordnung der absoluten Temperatur, bei der Glühelektronenemissionsmessungen an dem reinen Draht ausgeführt sind. Im folgenden wird gezeigt, daß wir dieses Ergebnis aus theoretischen Gründen zu erwarten haben. Wenn wir mit T_0 die mittlere Temperatur andeuten, bei der die Messungen an dem reinen Material ausgeführt wurden, so ergibt sich die Beziehung zwischen A und b zu:

$$b = 2\,T_0 \ln A + d.$$

Wenn wir weiter das b des reinen Materials mit b_0 andeuten und beachten, daß für das reine Material A innerhalb der Meßgenauigkeit der universellen Dushmanschen Konstante A_0 gleich ist, ist bei Anwesenheit einer Oberflächenschicht:

$$b = b_0 + 2\,T_0 \ln \frac{A}{A_0}. \qquad (3)$$

Schottky[1]) deutet das Auftreten eines Wertes von A, größer oder kleiner als die Konstante A_0 als vorgetäuscht durch eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit φ^*. Setzen wir in erster Näherung

$$\frac{e}{k}\varphi^* = b^* = b + \beta T, \qquad (4)$$

dann wird der Sättigungsström gegeben durch:

$$i = A_0 T^2 e^{-\frac{b+\beta T}{T}} = A_0 e^{-\beta} T^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

also ist

$$A = A_0 e^{-\beta} \qquad (5)$$

kleiner oder größer als A_0, je nachdem β positiv oder negativ ist.

Nach Schottky bilden die Oberflächenschichten eine Dipolschicht, die die Austrittsarbeit herabsetzt oder erhöht, je nachdem die negative Ladung dieser Dipolschicht nach außen oder nach innen gekehrt ist, und zwar um einen Betrag, der proportional dem Dipolmoment pro cm² Oberfläche ist. Die Temperaturabhängigkeit dieses Dipolmomentes veranlaßt das Auftreten eines von Null abweichenden Wertes des β und

1) Wien und Harms, Handbuch der Experimentalphysik, XIII, 2, p. 160.

daher eines abnormalen Wertes der Konstante A. Welcher Art diese Temperaturabhängigkeit ist, darüber läßt Schottky sich nicht aus.

Für diese Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes können wir aber Überlegungen anstellen, die vollkommen denen ähnlich sind, die der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus zugrunde liegen und die zum Resultat führen, daß die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Die Übertragung dieses Resultats auf unser Problem besagt dann, daß das Dipolmoment der Oberflächenschicht und also auch das von der Anwesenheit der Oberflächenschicht hervorgerufene $\Delta\varphi$ umgekehrt proportional ist der absoluten Temperatur:

$$\Delta\varphi = \frac{k}{T}.$$

Dies hat zur Folge, daß:

$$\varphi^* = \varphi_0 + \frac{k}{T},$$

wo φ_0 die Austrittsarbeit ist für das reine Metall und

$$b^* = b_0 + \frac{\gamma}{T}. \tag{6}$$

Entwicklung dieses temperaturabhängigen Wertes des b^* in einer Potenzreihe in der Nachbarschaft von T_0 gibt:

$$b^* = b_0 + \frac{\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2}(T - T_0)$$

$$= b_0 + \frac{2\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2}T. \tag{7}$$

Vergleich mit (4) lehrt uns:

$$b = b_0 + \frac{2\gamma}{T_0} \tag{8}$$

$$\beta = -\frac{\gamma}{T_0^2},$$

also

$$\ln A = \ln A_0 + \frac{\gamma}{T_0^2}. \tag{9}$$

Schließlich folgt aus (8) und (9):

$$b = b_0 + 2T_0 \ln \frac{A}{A_0}.$$

Dies ist die Formel (2) von Richardson. In den Figuren (1) bis (3) ist die von dieser Formel angegebene Gerade als ausgezogene Linie angegeben:

Aus der Übereinstimmung zwischen der Theorie und den empirischen Daten darf die Folgerung gezogen werden, daß in der Tat die von Schottky angenommenen Dipole Genüge leisten der in der Langevinschen Theorie geforderten Eigenschaft, daß sie starr mit den Molekeln des Materials verbunden sind und deswegen an der thermischen Bewegung teilnehmen. Daher kommen wir nicht mit der Annahme aus, daß die in Frage kommenden Dipole innerhalb eines Atoms bei Anlagerung dieses Atoms an die Metalloberfläche induziert werden. Ein solcher induzierter Dipol wird nicht von den thermischen Bewegungen und Drehungen des Atoms mitgenommen, sondern wird seine Dipolachse immer senkrecht zur Oberfläche stellen. Ein Temperaturkoeffizient des Dipolmomentes wäre dann nicht möglich. Die auftretenden Dipole müssen also permanent in den Atomen anwesend sein. Von einer zusätzlichen induzierten Polarisation der angelagerten Atome ist nichts zu bemerken. Diese würden in den Figuren (1) bis (3) für die Reihe der Meßpunkte eine größere Neigung fordern als die theoretische. Eher zeigt sich das Gegenteil, nämlich, daß die Dipolschicht eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes besitzt als es die Langevinsche Theorie lehrt.

Anhang.

Herr Prof. Dr. Schottky hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die obenstehende Theorie imstande ist, einen Näherungswert für das Feld, das die Orientierung der Dipole bewirkt anzugeben.

Die von der Oberflächenschicht bewirkte Änderung des Potentialsprungs $\Delta\varphi$ ist[1])

$$\Delta\varphi = 2\pi M,$$

wo M das Dipolmoment pro cm² Drahtoberfläche ist. Nach der Langevinschen Theorie hängt M mit der elektrischen Kraft E folgendermaßen zusammen:

$$\frac{M}{Np} = \frac{pE}{3kT},$$

wo N die Zahl der Dipole pro cm² Drahtoberfläche und p das Dipolmoment eines einzigen Dipols, also berechnet sich E zu:

$$E = \frac{3kT \cdot \Delta\varphi}{2\pi N p^2}.$$

Setzen wir hier größenordnungsgemäß:

$k = 1{,}37\ 10^{-16}$ erg/grad.
$T = 2000^0$.
$\Delta\varphi = 1$ Volt.
$N = 10^{15}$
$p = 10^{-18}$ E. S. E., so folgt für E:

$$E \infty 10^8 \text{ Volt/cm}.$$

Dies ist derselbe Wert, zu dem Schottky auf ganz anderem Wege geführt wurde[2]).

1) Wien und Harms, Handb. der Experimentalphysik XIII, 2, 162.
1) Wien und Harms, Handb. der Experimentalphsyik XIII, 2, 257.

Eindhoven, Juni 1929. Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Zum Ramaneffekt an Kristallen.

Von Clemens Schaefer, Frank Matossi und Hubert Aderhold.

(Vorläufige Mitteilung.)

1. Untersuchungen des Ramaneffektes an Kristallen sind bereits veröffentlicht worden. Landsberg und Mandelstam[1]), die den Effekt der Frequenzverschiebung in der Streustrahlung fast gleichzeitig mit Raman auffanden, haben ja ihre Versuche an Quarz, Kalkspat, Flußspat und Steinsalz ausgeführt. Ramakrishna Rao[2]) hat Quarz und Eis ausgemessen. Später erschienene Arbeiten über feste Stoffe wollen wir nicht einzeln aufzählen: Sie stellen im wesentlichen eine Erweiterung und Nachprüfung der Ergebnisse an den genannten Stoffen dar.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Untersuchungen an festen Substanzen verglichen mit der übrigen Literatur des Ramaneffektes spärlich sind im Verhältnis zu der Wichtigkeit, die ihnen zukommt. Wenn wir auch über das Grundprinzip des Ramaneffektes im Klaren sind, so bleiben doch noch genug ungeklärte Fragen übrig, z. B. warum verschiedene Linien ausfallen, warum die verschobenen Linien mit so verschiedener Intensität auftreten, usw. Antwort hierauf werden aber in erster Linie Untersuchungen an Stoffen mit einfach gebautem Molekül bringen, zu denen neben den Gasen hauptsächlich die Kristalle gehören. Aus diesem Gesichtspunkt heraus wurden die hier mitgeteilten Versuche unternommen.

2. Die Versuchsanordnung war ähnlich der von Wood[3]) angegebenen. Als Spektrograph diente ein zu einem Spektrographen umgebautes Wahnschaff-Spektrometer mit der Lichtstärke 1:9. Das dispergierende System bestand aus zwei 60°-Prismen; auf der photographischen Platte maß das sichtbare Spektrum 38 mm. Da im sichtbaren Spektralgebiet gearbeitet wurde, kamen als erregende Linien nur die Quecksilberlinien $\lambda = 4358{,}6$ *A. E.*, $\lambda = 4046{,}8$ *A. E.* und eventuell $\lambda = 3650{,}2$ *A. E.* in Frage. Die erhaltenen Spektren wurden auf der Teilmaschine ausgemessen und nach der Hartmannschen Interpolationsformel ausgewertet. Zur Sicherstellung der Resultate wurden dann die Aufnahmen noch mit einem Mikrophotometer registriert.

3. Um den Anschluß an die bisher bekannten Resultate zu gewinnen, wurde zunächst noch einmal Kalkspat untersucht, sodann Lithiumfluorid und Natriumfluorid. Bei Lithiumfluorid und Natriumfluorid ergaben sich trotz langer Belichtungszeiten keinerlei Anzeichen von Ramanlinien. Dieses Ergebnis, das im Einklang mit den bereits bekannten negativen Resultaten an Steinsalz und Sylvin steht, wurde schon von Cl. Schaefer[1]) mitgeteilt, der eine Erklärung für das Ausfallen der Ramanlinien gab. Er führte das Nichtauftreten der Ramanlinien bei diesen Substanzen auf die symmetrische Form der Ionenschwingung zurück. Hieraus folgt notwendigerweise, daß dann eine Ramanlinie umso intensiver auftreten muß, je unsymmetrischer die ihr zugrunde liegende Schwingung ist. Das konnte in den folgenden Versuchen auch bestätigt werden, wie noch gezeigt wird. Bei Kalkspat wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Kalkspat

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4651	6,92	sehr schwach	
	4576	9,18	sehr stark	
	4499,5	13,92	schwach	
	4413,2	35,2	stark	
	4389,5	62,12	stark	
	4305	35,1	schwach	anti-Stokes
4077,8	4268	9,17	stark	
4046,8	4305	6,80	schwach	
	4233	9,19	sehr stark	
	4167,5	13,97	schwach	
	4093	35,5	stark	
	4000,5	35,05	schwach	anti-Stokes
	4020,5	61,86	schwach	anti-Stokes

In Zusammenstellung mit den Ergebnissen anderer Autoren treten im Ramanspektrum des Kalkspats folgende Eigenfrequenzen auf:

Landsberg u. Mandelstam	Wood	Eigene Messungen
—	68 μ	—
—	65,9 μ	—
62 μ (Leontowitsch)[2])	62 μ	62,1 μ
34 μ	35,67 μ	35,4 μ
—	14 μ	13,95 μ
9,1 μ	9,18 μ	9,18 μ
—	—	6,9 μ

1) G. Landsberg und L. Mandelstam, Zeitschr. f. Phys. **50**, 769, 1828.

2) Ramakrishna Rao, Indian Journ. **3**, 123, 1928.

3) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

1) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 153, 1929.

2) M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 155, 1929.

Die Übereinstimmung dürfte befriedigend sein. Die von Wood angegebenen Banden bei 68 und 65,9 μ konnten wir trotz wiederholter Aufnahmen nicht erhalten. Das mag vielleicht an der geringen Dispersion des von uns benutzten Apparates liegen.

Ziehen wir einen Vergleich mit den Resultaten der Ultrarotforschung an Kalkspat; Schaefer, Bormuth und Matossi[1]) geben hierfür folgende Eigenschwingungen an,

„äußere" Schwingungen: 28 μ; 30 μ; 55 μ; 94 μ;
„innere" Schwingungen: 7,0 μ; 9,10 μ[2]); 11,38 μ und 14,16 μ.

In den äußeren Schwingungen scheint keine Übereinstimmung vorhanden zu sein, doch wollen wir darauf hinweisen, daß die Lage der Eigenfrequenzen gegenüber den Reflexionsmaximis nach langen Wellen verschoben sein muß, so daß eventuell die Ramanlinien 35,4 μ und 62,1 μ mit den ultraroten Wellenlängen 28—30 μ und 55 μ zu identifizieren wären. Es fehlt dann allerdings noch die Eigenfrequenz bei 94 μ. Interessant zu bemerken ist, daß im Ramanspektrum gerade die beiden langwelligen Frequenzen auch anti-Stokessche Trabanten aufweisen. Daß die zu 62,1 μ gehörige anti-Stokessche Streulinie von 4358,6 nicht zu bemerken ist, liegt daran, daß sie in das *Hg*-Triplett 4358—4338 fällt.

Bei den inneren Schwingungen ist die Übereinstimmung zwischen Raman- und Ultrarotspektrum besser. Im Ramanspektrum fällt allerdings vollständig die Eigenfrequenz von 11 μ aus. Man kann den Grund hierfür entweder in den Polarisationsverhältnissen (die Schwingung bei 11 μ ist ja dem außerordentlichen Strahl zugeordnet[3])), oder auch darin suchen, daß sie infolge der ihr zugrunde liegenden symmetrischen Schwingung gemäß der Vermutung von Schaefer nicht auftritt. Die 11 μ-Schwingung ist die symmetrischste, während die inaktive Schwingung bei 9,1 μ die am meisten unsymmetrische ist. Ihre Intensität im Raman-Spektrum ist daher bei weitem die größte; ihre große Intensität zeigt sich darin, daß die zweite violette Linie 4078 der Quecksilberlampe, die erheblich geringere Intensität hat, wie 4047, nur eine dieser Frequenz entsprechende Ramanlinie von meßbarer Intensität erzeugt. Sonst kommt diese *Hg*-Linie als erregende Linie meßbarer Ramantrabanten kaum in Frage. Überraschend ist die außerordentlich geringe Intensität der 7 μ-Bande im Ramanspektrum, wo sie nur mit Mühe festzustellen ist. Die zu ihr gehörige Streulinie von 4047 fällt noch unangenehmerweise mit der anti-Stokesschen Linie 35,4 μ von 4358 zusammen. Trotzdem glauben wir, ihren Nachweis als gesichert annehmen zu können, da sie auch für 4358 Å.E. beobachtet werden kann. Im Ultrarotspektrum ist diese Bande so stark, daß ihre Struktur bisher noch nicht in Absorption direkt gemessen werden konnte.

4. Weitere Untersuchungen wurden an einem Natriumnitratkristall vorgenommen. Cl. Schaefer[1]) hat darauf hingewiesen, daß eine weitgehende Analogie zwischen den Ultrarotspektren der Karbonate und Nitrate besteht, solange es sich um die inneren Schwingungen handelt[2]). Der Unterschied in den Schwingungen der NO_3-Gruppe und der CO_3-Gruppe besteht nur darin, daß erstere in Richtung längerer Wellen etwas verschoben sind. Diese Analogie konnte im Ramanspektrum in sehr schöner Weise bestätigt werden. Als Kristall stand ein Würfel von 15 mm Kantenlänge zur Verfügung, dessen eine Kante achsenparallel verlief. Die Ramanaufnahmen, die bei verschiedenen Stellungen des Kristalls gemacht wurden, so daß die Kristallachse einmal senkrecht und dann parallel zur Einstrahlrichtung zu liegen kam, zeigten übrigens keinerlei Abweichungen voneinander.

Natriumnitrat

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4640	7,18	stark	
	4573	9,29	sehr stark	
	4502	13,65	schwach	
	4394	53,65	stark	
	4324	54,46	schwach	anti-Stokes
4077,8	4264,5	9,30	stark	
4046,8	4289	7,16	stark	
	4230,5	9,32	sehr stark	
	4170	13,71	schwach	
	4062,5	105	schwach	
	4029,5	106	sehr schwach	anti-Stokes
	4015	52,5	schwach	anti-Stokes

1) Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, l. c.

2) Dies geht auch aus einer noch unveröffentlichten Untersuchung von Schaefer und Bormuth über das Absorptionsspektrum des $NaNO_3$ schlagend hervor.

1) Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, Zeitschr. f. Phys. **39**, 648, 1926.

2) Optisch inaktive Schwingung.

3) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

Im Mittel treten also hier folgende „innere" Eigenfrequenzen auf, die wir mit denen von Kalkspat zusammenstellen, um die erwähnte Analogie aufzuzeigen.

$NaNO_3$	$CaCO_3$
7,17 μ	6,9 μ
9,30 μ	9,18 μ
13,7 μ	13,95 μ

Die Analogie zeigt sich auch darin, daß die optisch inaktive Schwingung der NO_3-Gruppe bei 9,30 μ im Ramanspektrum bei weitem am stärksten auftritt, genau wie bei dem Kalkspat, so daß auch hier ein dieser Schwingung entsprechender Trabant von 4078 A. E. nachweisbar ist. Es bestehen aber auch einige Abweichungen von dieser Analogie. Erstens liegt der Wert 13,7 μ der Natriumnitratbande unter dem Wert 13,95 μ der entsprechenden Kalkspatbande. Hier ist also das Verhältnis umgekehrt. Das ist allerdings auch in den Ultrarotspektren der beiden Kristalle so[1]). Zweitens besteht ein Unterschied in der Intensität der 7 μ-Bande. Bei dem Natriumnitratkristall ist die 7 μ-Ramanlinie recht intensiv, ganz im Gegensatz zum Kalkspat, wo diese Linie, wie erwähnt, außerordentlich schwach ist.

Die beiden langwelligen Ramanlinien des Natriumnitrats sind gegenüber Kalkspat sehr in das Gebiet langer Wellen verschoben. Es mag vielleicht Wunder nehmen, daß die *Hg*-Linie 4047 A. E. keinen positiven Trabanten 53,5 μ hat. Eine Nachrechnung zeigt jedoch sofort, daß dieser mit der *Hg*-Linie 4078 A. E. zusammenfällt, so daß sein Nachweis nicht möglich ist. Ebenso fehlt die Ramanlinie 105 μ bei 4358 A. E., da sie im Bereich dieses Tripletts, das nach Seite längerer Wellen sehr verbreitert ist, liegt. Interessant ist, daß diese langwelligen Ramanlinien auch als anti-Stokessche Linien auftreten, genau wie bei dem Kalkspat; auch sind die Intensitätsverhältnisse ungefähr die gleichen. Anti-Stokessche Linien sind ja nur infolge eines höheren Energiezustandes möglich. Es scheint, daß derselbe so beschaffen ist, daß er nur anti-Stokessche Frequenzverschiebungen für langwellige Schwingungen zuläßt. Bei der Schwingung von ca. 9 μ, die doch im Streuspektrum so sehr intensiv ist, und wo man daher am ehesten eine anti-Stokessche Linie erwarten würde, fehlt jede Spur davon, sowohl bei dem Kalkspat wie bei dem Natriumnitrat.

5. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen am kristallinen $NaNO_3$ war es von Interesse, das Ramanspektrum der NO_3-Gruppe in wäßriger Lösung zu untersuchen. Messungen hierüber liegen bereits von Carelli, Pringsheim und Rosen[1]) vor, die HNO_3 und $NaNO_3$ in wäßrigen Lösungen untersuchten. Unsere hier erhaltenen Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen der genannten Autoren überein. In nachfolgender Tabelle sind die Werte für die entsprechenden Banden zusammengestellt. Die Wasserbande bei etwa 3 μ, die hier natürlich auch auftritt, ist nicht berücksichtigt.

HNO_3 nach Carelli, P., R.	HNO_3 nach eigenen Messungen	$NaNO_3$ in Lösungen nach Carelli, P., R.
7,65 μ	7,8 μ	—
9,52 μ	9,53 μ	9,58 μ
11,92 μ	—	—
13,9 μ	13,9 μ	—
14,28 μ	14,3 μ	—

Es war uns trotz wiederholter Messungen nicht möglich, die 12 μ-Bande nachzuweisen. Die hierfür zu 4047 A. E. gehörige Linie fällt ja leider mit der Wasserbande zusammen, so daß ein Nachweis nur für die *Hg*-Linie 4358 A. E. möglich ist; dies ist uns aber nicht gelungen. Sonst ist gute Übereinstimmung vorhanden. Das Interesse, das die obige Aufstellung beansprucht, und weshalb sie hier mitgeteilt wird, liegt in dem Vergleich mit den Resultaten des Natriumnitratkristalls. In beiden Fällen handelt es sich um die „inneren" Schwingungen des NO_3-Ions, was in der vollständigen Analogie zum Ausdruck kommt. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Schwingungen der NO_3-Gruppe in Lösung alle etwas langwelliger sind als die des Kristalls. Dabei wollen wir es noch offen lassen, ob die Kristallschwingung 13,7 μ dem Werte 13,9 μ oder 14,3 μ der obigen Tabelle zuzuordnen ist. Diese Frequenzverschiebung der Ramanlinien, je nachdem das Ion im festen Kristall oder in wäßriger Lösung ist, scheint allgemein vorhanden zu sein. Leontowitsch[2]) hat z. B. das Ramanspektrum von K_2CO_3 in wäßriger Lösung untersucht. Er fand nur eine einzige Ramanlinie bei 9,26 μ. Vergleichen wir dies mit dem Wert 9,18 μ von Kalkspat, so bemerken wir hier dieselbe Frequenzverschiebung. (Nach den Erfahrungen im Ultrarotspektrum dürfte der Unterschied zwischen K_2CO_3 und $CaCO_3$ keine Rolle spielen.) Leontowitsch hat diese Tatsache auch bemerkt und angedeutet. Dasselbe gilt auch für die SO_4-Gruppe; wir haben sie an Gips und verdünnter Schwefelsäure untersucht.

1) 13,7 μ ist die Wellenlänge der Absorptionsstelle. Das Reflexionsmaximum liegt bei 14,44 μ.

1) Carelli, Pringsheim und Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.

2) M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 155, 1929.

6. Das Ramanspektrum von Gips erhielten wir erst nach einigen Fehlschlägen. Die zuerst benutzten Kristalle enthielten soviel Risse und Einschüsse, wodurch die gewöhnliche Streustrahlung so intensiv wurde, daß sie die photographische Platte schwärzte, ehe ein Ramaneffekt vorhanden war. Hierin liegt eine außerordentlich große Erschwerung für die Untersuchung der Ramanspektren fester Körper; denn nur vollständig klare Substanzen lassen eine Untersuchung zu. Unsere Aufnahmen konnten wir dann an einem besonders schönen Zwillingskristall machen, den uns das hiesige Mineralogische Institut dankenswerter Weise überließ.

Die Auswertung der Gipsaufnahmen zeigte folgende Ergebnisse:

Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$).

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4583	8,9	schwach	
	4559,5	9,9	stark	
	4437,5	24,5	sehr schwach	
4046,8	4717	2,85	mittelstark	Wasserbande
	4692	2,95	„	
	4242	8,8	schwach	
	4219	9,9	stark	
3650,2	4185	2,85	mittelstark	Wasserbande
	4168,5	2,94	„	

Nach den Messungen von Schaefer und Schubert[1]) sind bei Gips mit Hilfe der Reflexionsmethode zwei Maxima bei

$$\lambda_1 = 8{,}74\,\mu \text{ und } \lambda_2 = 14{,}84\,\mu$$

festgestellt worden, von denen λ_1 das bei weitem intensivere ist. λ_1 befindet sich in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Eigenschwingung die sich im Ramaneffekt ergibt, denn das ultrarote Reflexionsmaximum stimmt mit der Wellenlänge der Eigenschwingung nicht genau überein. Sie wird meistens zu klein gefunden. Die Bande bei $15\,\mu$ tritt im Ramanspektrum nicht auf, dafür eine solche bei $9{,}9\,\mu$. Vielleicht handelt es sich auch hier um eine optisch inaktive Schwingung; doch muß die Frage offen bleiben, da eine theoretische Berechnung für die inaktiven Frequenzen der SO_4-Gruppe noch nicht ausgeführt ist. Bemerkenswert ist, daß die Bande bei $9{,}9\,\mu$ wiederum mit der größten Intensität auftritt. Ebenso wenig läßt sich etwas über die Ramanlinie $24{,}5\,\mu$ aussagen, solange keine ultrarote Durchmessung in Absorption für Gips vorliegt.

1) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

7. Großes Interesse beanspruchen die im Ramanspektrum von Gips auftretenden Wasserbanden. Ihre Anwesenheit wird durch das Kristallwasser hervorgerufen. Diese Banden bestehen aus zwei scharfen Intensitätsmaximis bei $2{,}85\,\mu$ und $2{,}95\,\mu$. Sie weichen in ihrer Form erheblich von denen ab, die man bei Wasser und verdünnter Schwefelsäure beobachtet. Hier erscheint nämlich auf der photographischen Platte eine breite diffuse Bande mit zwei unscharfen Maximis, die nur direkt mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen sind und bei der Ausphotometrierung fast verloren gehen, wie dies auch Kohlrausch und Dadieu[1]) bemerkten. Unterschiede im Verhalten des Kristallwassers und des gewöhnlichen Wassers treten auch im ultraroten Spektrum auf[2]). Schaefer, Schubert und K. Brieger konnten z. B. zeigen, daß die Kristallwasserschwingung in den Alaunen auch doppelt ist, während freies H_2O bei gleicher spektraler Auflösung nur ein Maximum aufweist. Qualitativ ist dies im Einklang mit den im Ramaneffekt erhaltenen Ergebnissen, doch bedarf dies natürlich noch näherer Untersuchung[3]). Was die quantitativen Angaben anbelangt, so ist zu bemerken, daß das Reflexionsmaximum $3{,}2\,\mu$ des H_2O bei längeren Wellen liegt als das Absorptionsmaximum bei etwa $3\,\mu$. Die Ramanwellenlängen sind hiergegen noch etwas in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben.

8. Es wurde schon erwähnt, daß verdünnte Schwefelsäure ebenfalls auf Ramaneffekt untersucht wurde. Zunächst war beabsichtigt, reine Schwefelsäure zu untersuchen. Hier zeigte sich jedoch überhaupt keine diskrete Ramanlinie, sondern ein kontinuierliches Spektrum mit einem Intensitätsmaximum bei 5000 A. E. Diese Erscheinung an der Schwefelsäure ist bereits bekannt. Sie wird ausführlich in einer Arbeit von Wawilow und Tummermann[4]) behandelt und als Fluoreszenzerscheinung angesprochen. Wesen und Deutung dieser Erscheinung wollen wir dahingestellt lassen; die Tatsache aber können wir bestätigen. Die Erscheinung blieb auch vorhanden, als wir die Schwefelsäure im Verhältnis

1) K. W. F. Kohlrausch, A. Dadieu, Naturwiss. **17**, 625, 1929.

2) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50, 339, 1916; K. Brieger, Ann. d. Phys. **57**, 287, 1918.

3) Es könnte auch noch darauf hingewiesen werden, daß in doppelbrechenden Kristallen sich die Wassereigenschwingung außerdem verdoppelt bzw. verdreifacht, — wie jede Eigenschwingung. Doch ist es fraglich, ob diese Erscheinung mit der obigen Verdopplung im Ramaneffekt etwas zu tun hat. Eine gründliche Neuuntersuchung der freien Wasserbande im Ultrarot ist daher sehr wünschenswert.

4) S. J. Wawilow und L. A. Tummermann, Zeitschr. f. Phys. **54**, 270, 1929.

1:1 verdünnten. Erst bei einer Verdünnung von 4 Teilen H_2O und 1 Teil H_2SO_4 gelang es, scharfe Ramanlinien nachzuweisen. Neben den Wasserbanden traten folgende Linien auf:

Verdünnte Schwefelsäure

(4 Teile H_2O, 1 Teil H_2SO_4).

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenz in μ	Intensität
4358,6	4570,5	9,39	schwach
	4556,5	10,02	stark
4046,8	4228,5	9,41	schwach
	4217	10,03	stark

Vergleichen wir diese Resultate mit denen von Gips, so sehen wir auch hier, daß die Ionenschwingungen eine Verschiebung erfahren, je nachdem sie im Kristall oder in Lösung sind, und zwar hat das Ion im Kristall die kleinere Wellenlänge. Dieses Verhalten ist damit für das

CO_3- NO_3- SO_4-Ion

gezeigt. Bekanntlich besteht im Ultrarotspektrum eine analoge Erscheinung.

9. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Problemstellung unserer Arbeit ist auch Schwefelkohlenstoff untersucht worden. CS_2 mit seinem relativ einfach gebauten Molekül hatte natürlich sofort unser Interesse erregt. In der Veröffentlichung sind uns hier bereits zwei andere Autoren, Petrikaln und Hochberg[1]) einerseits und Venkateswaran[2]) anderseits zuvorgekommen. Wir geben die angestellten Messungen aber der Vollständigkeit halber wieder.

Schwefelkohlenstoff.

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität
4358,6	4518	12,4	schwach
	4487	15,16	stark
4046,8	4189	11,8	sehr schwach
	4181	12,5	schwach
	4157	15,15	stark

Die genannten Autoren fanden die Banden bei 12 und 15 μ mit geringen Abweichungen der numerischen Werte. Ob die Ramanlinie 4189 A.E. wirklich einer Eigenfrequenz von 11,8 μ Wellenlänge entspricht, wollen wir dahingestellt sein lassen. Sie könnte ebensogut von der Linie 4078 A. E. angeregt sein; dann würde sich als Eigenschwingung 15,35 μ ergeben. Für letzteres spricht das Fehlen eines entsprechenden Ramantrabanten bei 4358 A. E. Nimmt man jedoch die erstere Möglichkeit an, so wäre das die einzige Linie, die mit der Ultrarotmessung übereinstimmt. Venkateswaran hat auch bereits auf die Diskrepanz zwischen dem Ramanspektrum und den Ultrarotmessungen von Coblentz bei CS_2 hingewiesen. Coblentz erhielt Absorptionsmaxima bei

3,2 μ; 4,6 μ; 6,8 μ; 11,7 μ; 13, 4 μ.

Nur bei 11,8 μ wäre also evtl. Übereinstimmung vorhanden. Doch läßt sich die hier in Frage stehende Ramanlinie bezüglich ihrer Zuordnung nur mit Hilfe einer monochromatischen Lichtquelle identifizieren. Versuche in dieser Richtung sind vorgesehen; ebenso notwendig ist eine Neuuntersuchung des ultraroten Absorptionsspektrums von CS_2, die hier gleichfalls vorgenommen werden soll.

Breslau, Physik. Institut der Universität, im August 1929.

(Eingegangen 25. August 1929.)

Über den Schwingkristall.

Von O. Tope.

Angeregt durch die Untersuchungen von Lossew, Seidl, Sixtus und anderen wurde im Hochfrequenz-Institut der Technischen Hochschule Hannover eine Überprüfung resp. Ergänzung der gefundenen Ergebnisse vorgenommen.

Die Versuche wurden mit folgender Schaltung ausgeführt:

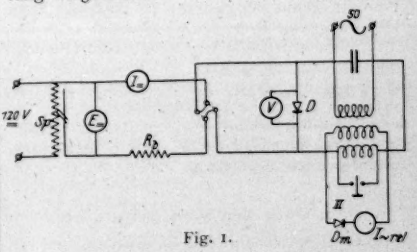


Fig. 1.

Mit Hilfe eines Spannungsteilers *Sp* und eines Stromwenders konnten dem Detektor *D* verschieden hohe und gerichtete Spannungen zugeführt werden. Die relative Schwingungs-

1) Petrikaln und Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 3, 217, 1929.
2) S. Venkateswaran, Nature, **124**, 37, 1929.

energie wurde mit Kreis II gemessen. Zur Kontrolle der Konstanz dieses Kreises diente ein 50-periodischer Wechselstrom.

Die Bestimmung der Frequenzen erfolgte nach dem Schwebungsverfahren mit einer HF-Maschine von Siemens.

Um gute Meßergebnisse zu erzielen, war es zunächst erforderlich, die günstigste Kontaktkombination für Schwingungserzeugung herauszufinden.

Von zahlreichen Verbindungen von Kristallen mit Kristallen und Metallspitzen wurden Eisenkies—Stahl und Zinkit-Bronze als geeignet befunden. Zinkit-Bronze ergab die besten Resultate und wurde daher bei den Messungen benutzt. Das Ergebnis der Materialuntersuchung steht nicht im Einklang mit anderen Untersuchungen, die Zinkit-Stahl als am besten geeignet bezeichnen.

Verbesserungen durch Schmelzen mit Manganoxyden und Nitraten (Lossew) konnten nicht beobachtet werden.

Abhängigkeit der Schwingungserzeugung und Empfindlichkeit von den Kristallachsen ließ sich nicht nachweisen.

Eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich Empfindlichkeit und Energie wurde durch Anwendung kleiner Kristallstücke erzielt, wie aus nachstehenden Daten ersichtlich ist:

Kristall unverkürzt $J_{\sim}$rel.	= 0,14 MA
verkürzt	= 0,17 MA
verkürzt	= 0,22 MA
bis auf zu untersuchende Stelle ganz eingeschmolzen	= 0,27 MA

Diese Erscheinung hängt offenbar eng mit dem Widerstand des Kristalles und der Änderung der atomaren Spannungszustände zusammen.

Ermüdungserscheinungen wurden bei guten Punkten kaum festgestellt. 48 stündige hohe Dauerbelastung hatte keinen Einfluß.

Die vielfachen Widersprüche bei der Materialuntersuchung mit anderen Ergebnissen lassen es als gewiß erscheinen, daß der innere Aufbau, sowie die chemische Zusammensetzung von wesentlichem Einfluß auf die Eignung zur Schwingungserzeugung sind (siehe auch Untersuchung von Bock und Paschke).

1. Güte der Kontaktpunkte.

Die Eigenart der Charakteristiken an verschiedenen Punkten des Kristalls ist aus den Kennlinien $\nu = f(J)$ (Diagramm I) zu ersehen.

Diagramm II zeigt das Verhalten von Schwingungsenergie $J_{\sim}$rel., Spannung V, Widerstand $R\ddot{u}$, Frequenz ν als $f(J)$ eines Kontaktpunktes mit besonders steiler Charakteristik. Die Frequenz ν steigt mit fallender Kennlinie, ebenso die relative Schwingungs-Energie $J_{\sim}$rel.

Bei Punkten mit weniger steiler Charakteristik ist die relative Schwingungsenergie kleiner.

Man kann demnach als gute Kontaktpunkte solche bezeichnen, bei denen sich ein möglichst steiler linearer Anstieg bzw. steiler Abfall der

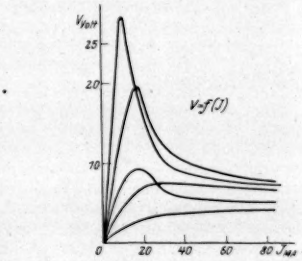


Fig. 2.

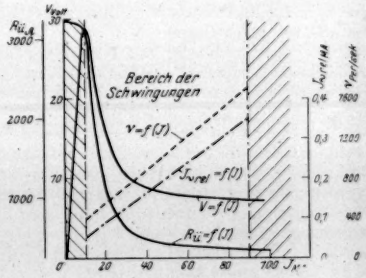


Fig. 3.

Kennlinie ergibt, während die Steilheit bei schlechten Punkten gering und der Anstieg nicht mehr linear ist. Die Schwingungs-Energie bei guten Punkten war oft so stark, daß der Ton im Kopfhörer als unangenehm in einem mittelgroßen Raum empfunden wurde.

2. Schwingungseinsatz und Steilheit der Charakteristik.

Als Bedingung für das Einsetzen von Schwingungen wurde eine minimale positive Steilheit (Anstieg der Kurve) von 1,2 MA/Volt gefunden. Die negative Steilheit (Abfall der Kurve) ist eine unmittelbare Funktion der positiven. Je steiler der Anstieg, um so höher liegt das Spannungsmaximum und bei um so kleineren Stromwerten wird es erreicht (Diagramm I).

Die Schwingungen, die man hier bekommt, sind Schwingungen zweiter Art (siehe Abschnitt 7). Die Aussicht, hohe Frequenzen in der Nähe der Eigenschwingung des Kreises $\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ (Schwingungen erster Art) zu erreichen, ist hierbei gering, da die hohe elektrische Beanspruchung

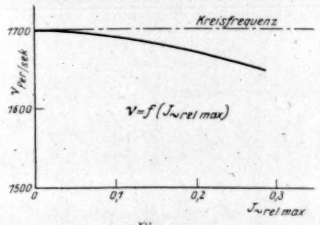


Fig. 4.

ein frühes Unbrauchbarwerden der Kontaktstelle für Schwingungserzeugung bewirkt. Bei schlechten Kontakt-Punkten lassen sich die hohen Frequenzwerte bedeutend besser erreichen, wie dieses aus Diagramm IV deutlich zu ersehen ist. Als Güte des Punktes wurde hier die maximale relative Schwingungsenergie zugrunde gelegt. Man sieht aus Diagramm IV, daß man sich der Eigenfrequenz des Kreises um so mehr nähert, je schlechter der Kontaktpunkt, d. h. je geringer die max. rel. Schwingungsenergie ist, die man bei dem betreffenden Punkt erreichen kann. Bei sehr starken Überlastungen ließ sich manchmal ein Flacherwerden der Kennlinie, wie es von Sixtus[1]) angegeben wird, feststellen. Bei einigen

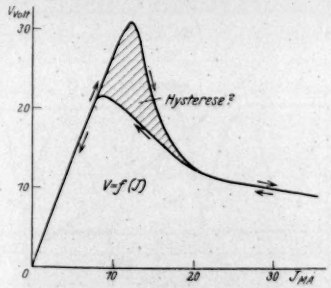


Fig. 5.

Punkten trat sogar eine ausgesprochene Hystereseerscheinung auf. (Diagramm V.) Die Kurve $V = f(J)$ wurde mehrmals in beiden Richtungen durchlaufen, ohne daß eine Änderung eintrat.

1) Sixtus, Zeitschr. techn. Phys. 1928 S. 70.

3. Einfluß der Polarität.

Wurde die Polarität gewechselt, so konnte der Schwingungszustand nicht immer aufrecht erhalten oder wieder herbeigeführt werden. Hinsichtlich der Kennlinien wurde festgestellt, daß bei der Polarität Zinkit + Spitze — dieselbe etwas höher verlief, als bei umgekehrter Spannung.

4. Stabilitäts-Verhältnis.

Ähnlich wie beim Lichtbogen tritt auch beim Schwingdetektor ein Kippmoment auf, das durch einen genügend großen Ballastwiderstand stabilisiert werden muß ($Rb = 1000 \div 2000$ Ohm). Die Erscheinung ist theoretisch durch die Arbeiten von Kaufmann, Simon und Grandquist geklärt. Der labile Bereich ist eine Funktion der Güte des Kontaktpunktes und wie von Kaufmann in seiner mathematischen Abhandlung bewiesen, des Beruhigungs-Widerstandes Rb. Die theoretische Überlegung ergibt schon ohne weiteres, daß die Kurve: Labilitäts-Bereich $J = f(R_b)$

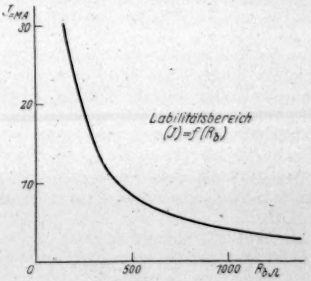


Fig. 6.

(Diagramm VI) einen hyperbelähnlichen Verlauf nehmen muß. (Der Labilitätsbereich wurde in MA gemessen, d. h. das Stromintervall, das zwischen Beginn und Ende des Kippmomentes auftrat.)

Für $Rb = -\frac{de}{di}$ geht die Kurve nach O, für $Rb = O$ nach ∞. Daß der Strom praktisch keinen unendlich großen Wert annimmt, liegt daran, daß er durch die elektrischen Größen der Anordnung begrenzt wird.

5. Druckversuche.

Die Druckversuche zeigen, daß die Frequenz mit steigendem Druck abnimmt, und zwar ist die Größe der Abnahme abhängig von dem Punkt der Kennlinie, an dem gearbeitet wird. Bei kleinerer negativer Steilheit geht auch der Frequenz-

abfall weniger steil vor sich. Setzen die Schwingungen bei einem bestimmten Druck aus, so lassen sie sich durch Spannungserhöhung wieder herstellen. Wird der Druck weiter gesteigert, so folgt die Frequenz einer höher gelegenen, flachen Kurve. Dieser Vorgang kann bis an die

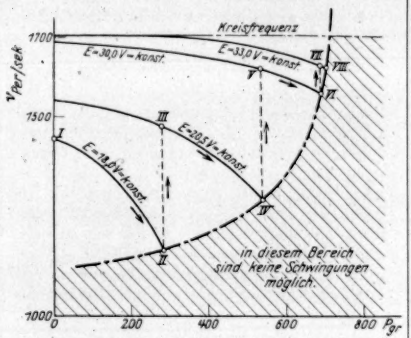


Fig. 7.

Grenze der Resonanzfrequenz wiederholt werden und ist in Diagramm VII durch Pfeile angedeutet. Verbindet man die Punkte, bei denen die Schwingungen aussetzen, so erhält man eine hyperbelähnliche Kurve.

Die Steilheit der Kennlinie nimmt mit wachsendem Druck ab, d. h. die Güte des Punktes

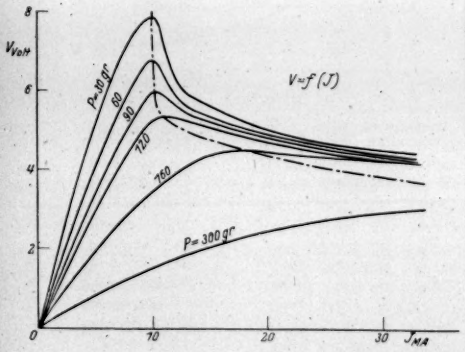


Fig. 8.

wird nach dem in Abschnitt 1) Gesagten schlechter. (Diagramm VIII.) Das Spannungsmaximum wandert ebenfalls auf einer Kurve hyperbelähnlicher Art.

Eine Abhängigkeit vom Luftdruck ließ sich nicht einwandfrei feststellen.

6. Temperaturabhängigkeit.

Diagramm IX zeigt uns die Beziehungen der charakteristischen Werte zu Temperaturänderungen. Man sieht, daß mit wachsender Temperatur die Frequenz steigt, $f_{\sim rel.}$, V und $R_{ü}$ dagegen abnehmen. Analog zum Druckversuch zeigt sich, daß der Frequenzanstieg eine Funktion der Steilheit ist. Die Schwingungen setzen bei einer bestimmten Temperatur aus und lassen

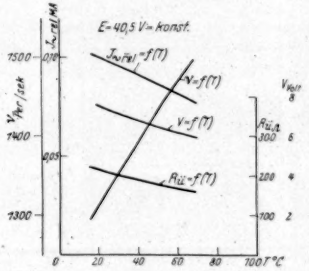


Fig. 9.

sich manchmal durch Spannungserhöhung wieder erzielen, jedoch ließ sich ein ähnlicher Verlauf wie beim Druckversuch nicht feststellen. Der mit zunehmender Temperatur erfolgende Anstieg der Frequenzkurve ist um so steiler, je steiler die Charakteristik am Arbeitspunkt abfällt.

Die Kurve $\operatorname{tg}\psi = f(T)$ (Diagramm X) zeigt die Abhängigkeit der Steilheit von der Temperatur, wobei unter ψ der Winkel zwischen der im Nullpunkt an die Kennlinie gelegten Tangente und der Abszisse zu verstehen ist. Oberhalb von

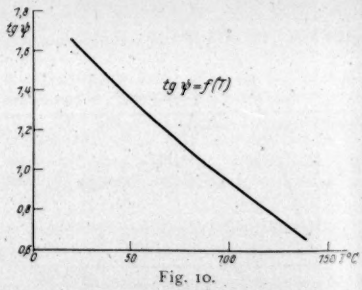


Fig. 10.

160° C ließ sich im allgemeinen keine Schwingung mehr erzielen.

7. Art der Schwingungen.

Die oszillographische Aufnahme der Schwingungsform wurde mit einem Siemens Oszillo-

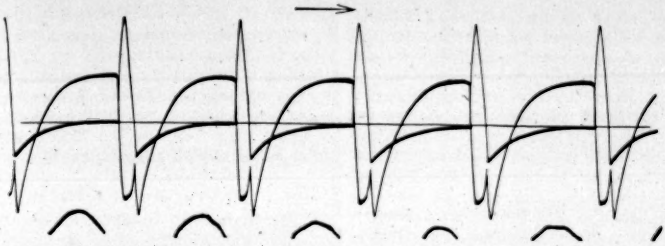


Fig. 11.

Fig. 12.

graphen vorgenommen, wobei einwandfrei Schwingungen zweiter Art festgestellt werden konnten (Oszillogramm *a*, *b*). Wie aus Oszillogramm *c* ersichtlich ist, kann man sich Schwingungen erster Art sehr annähern. Zum Vergleich mit den Lichtbogenschwingungen sei das Oszillogramm *d* angeführt.

Den tatsächlichen Verhältnissen an der Kontaktstelle dürfte man nach den augenblicklich

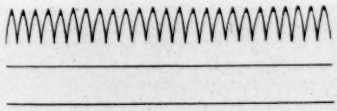


Fig. 13.

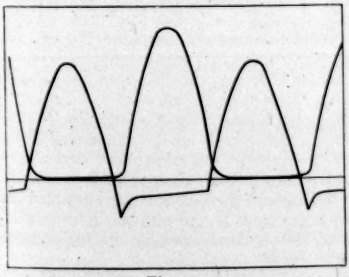


Fig. 14.

bekannten Versuchsergebnissen am nächsten kommen unter der Annahme von Elektronenvorgängen und einer distanzwahrenden, nicht leitenden Schicht von atomarer Stärke, an der sich Oberflächenladungen ausbilden (Theorien von Schottky, Goddard, Streintz, Wesly). So weist Schottky nach, daß bei den atomaren Abständen (10^{-6} cm) nur geringe Austrittsarbeiten erforderlich sind, die sich mit Spannungen von wenigen Volt leisten lassen. Berücksichtigt man, daß Lossew Lichterscheinungen, die stets mit Schwingungen verbunden waren, beim Schwingdetektor beobachtet hat, daß Abhängigkeit von starken magnetischen Feldern, Selbsttönen, Schwingen allein mit parallelgeschaltetem Kondensator und Gleichheit der Oszillogramme festgestellt ist, so wird man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen können, daß der Schwingdetektor das Schlußglied in der Reihe der Bogenlampen bildet, die durch die Linie Poulsen-Leithäuser gegeben ist.

8. Praktische Verwendbarkeit.

Besonders interessiert noch die Frage: ist der Schwingkristall praktisch verwendbar, etwa als

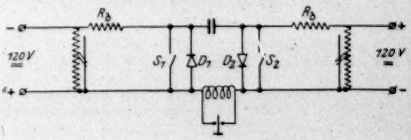


Fig. 15.

Ersatz einer Glühkathodenröhre zur Dämpfungsreduktion oder zu Sendezwecken? Die bisher angestellten Versuche haben — soweit

bekannt — nicht zu brauchbaren Resultaten geführt, da insbesondere die Konstanz der Anordnung für diese Zwecke noch nicht ausreicht. Es wurde versucht, diese Schwierigkeit zu beheben und es ist gelungen, durch folgende Schaltung, die vorläufig nur kurz beschrieben sei, wesentliche Besserung zu erzielen. In die Schaltung wurden zwei Schwingdetektoren eingesetzt.

Zunächst wurde der Detektor D_1 allein auf kräftige Schwingungen eingestellt (Schalter S_2 geschlossen), dann D_2 (S_1 geschlossen). Werden beide Schalter geöffnet, so arbeiten die Detektoren hintereinander auf den Schwingungskreis. Die Auffindung der Resonanz beider Detektoren geschieht am einfachsten so, daß man die relative Schwingungsenergie, wie angegeben, mit dem Hilfskreis mißt und nun die Spannung solange verändert, bis der maximale Ausschlag des Strommessers vorliegt. Mit Hilfe dieser Anordnung ließ sich die Schwingungsenergie etwa verdoppeln. Von Interesse war vor allen Dingen, daß ein einwandfrei arbeitender Schwingdetektor in dieser Schaltung einen labilen Detektor stabilisierte. In dieser Schaltung lassen sich die Detektoren höher belasten als es einzeln ohne Aussetzen der Schwingungen möglich ist. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Für zahlreiche Anregungen und wertvolle Unterstützung bin ich Herrn Professor Herweg zu größtem Dank verpflichtet.

Anm.: Die Arbeit war in vorliegender Form größtenteils bereits 1926 durchgeführt, doch war die Veröffentlichung infolge äußerer Schwierigkeiten erst jetzt möglich.

Hannover, Institut für Hochfrequenzphysik der techn. Hochschule, 1. August 1929.

(Eingegangen 3. August 1929.)

Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis.

Von Franz Volmer.

Inhalt.

I. Einleitung.
II. Versuchsanordnung.
III. Gang der Versuche und Ergebnisse:
1. Quecksilberbromid (Prüfung und Nachweis der Zuverlässigkeit der Versuchsanordnung).
2. Thalliumchlorür.
3. Thalliumbromür.
4. Thalliumjodür.
5. Bleichlorid.
6. Bleibromid.
7. Bleijodid.
8. Die Silbersalze.
IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

In den letzten Jahren sind die Halogensalze der verschiedensten Metalle im Physikalischen Institut Münster auf die Aussendung von Ionen untersucht worden. Da zur Beantwortung vieler hierhergehöriger Fragen die Kenntnis des Dampfdruckes nötig ist, habe ich diese Größe für die Halogensalze des Thalliums und Bleis gemessen[1]).

II. Versuchsanordnung.

Als Methode benutzte ich die des strömenden Gases[2]). Die Anordnung ist der von L. Bolte[3]) im hiesigen Institut verwandten ähnlich. Fig. 1 zeigt den Apparat. Das U-Rohr (A), in

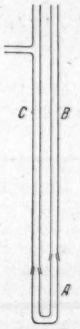


Fig. 1.

welches die zu untersuchende Substanz hineinkam, war ungefähr 7 cm lang; der äußere Durchmesser betrug 0,9 cm. Oben war es je mit einem gutem Schliff versehen, in welchen das Zu- bezw. Ableitungsrohr (B bezw. C) luftdicht paßte; zwei Stahlfedern preßten die Schliffe noch fest ineinander. Das Zuleitungsrohr war mit Silberspänen gefüllt, damit sich das durchgeleitete Gas schnell der Versuchstemperatur anpaßte. In das Ableitungsrohr wurde ein Thermoelement bis unmittelbar an das U-Rohr gebracht. Der ganze Apparat, der bei Versuchen bis zu 600° aus Jenaer Glas bestand, bei höherer Temperatur aus Quarzglas, wurde in einen etwa 70 cm langen elektrischen Ofen so eingefügt, daß sich das U-Rohr etwa in der Mitte des Ofens befand; die oben und unten freigebliebenen Stellen im Ofen wurden sorgfältig mit Asbest ausgefüllt, um den schädlichen Einfluß der Außentemperatur zu verhindern.

1) Die vorliegende Arbeit enthält den wesentlichen Inhalt meiner bei der philosoph. und naturw. Fakultät der Universität Münster eingereichten Dissertation.

2) Vgl. L. Pfaundler, Wiedemanns Ann. 63, p. 36, 1897.

3) L. Bolte in „Annalen der Physik" **72**, 565, 1923.

Als durchströmendes Gas wählte ich Stickstoff, da Luft- bezw. Säuerstoff sich mit den Salzen bei höherer Temperatur umsetzt. Dieser wurde einer Bombe entnommen und in bekannter Weise gereinigt und getrocknet. Darauf wurde er dem Zuleitungsrohr (*B*) zugeführt, wo er sich auf die gewünschte Temperatur erwärmte; er strich dann über das Salz und sättigte sich mit dessen Dämpfen. Durch das Ableitungsrohr, an dessen kälteren Stellen sich die verdampfte Substanz wieder niederschlug, wurde es von einer Mariotteschen Flasche, an der die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers passend zur Gasströmung durch einen Quetschhahn reguliert werden konnte, angesaugt. Die dem durchgeleiteten Gasvolumen entsprechend ausfließende Wassermenge wurde im zuvor ausgewogenen Meßkolben aufgefangen. Damit das Gas stets unter gleichem Druck gegenüber der Atmosphäre durchströmte, wurde noch ein Quecksilbermanometer an der Mariotteschen Flasche angebracht.

Die Durchströmungsgeschwindigkeit pro Liter wurde zwischen 45—60 Minuten variiert; wie aus den Ergebnissen zu sehen ist, wurden stets recht gute Übereinstimmungen der Gewichtsdifferenzen erzielt, so daß man wohl ohne Bedenken annehmen kann, daß sich das durchgeleitete Gas stets mit der verdampfenden Substanz gesättigt hatte.

Zur Temperaturmessung diente bei Temperaturen bis zu 500° ein Chromnickel-Constantan-Element, das durch seine hohe Empfindlichkeit gute Dienste leistete, bei höheren Temperaturen wurde es durch ein Platin-Platinrhodiumelement ersetzt. Geeicht wurden die Thermoelemente mit Eis (0°), siedendem Wasser (100°) und dem Schmelzpunkt von *Bi* (271°), von *Cd* (320,9°), von *Zn* (419,4°), von $PbCl_2$ (500°), von *Sb* (630°), von *KCl* (775°) und von *NaCl* (801°).

Die Salze (pro analysi) waren von Kahlbaum oder Merck bezogen; sie wurden, bevor sie in das U-Rohr gebracht wurden, stundenlang bei 150° getrocknet.

Der benutzte Gewichtssatz wurde mit einem Normalgewicht von 50 g geeicht.

III. Gang der Versuche und Ergebnisse.

Es wurde das U-Rohr mit einigen Gramm der zuvor vom Adhäsionswasser befreiten Substanz gefüllt und gewogen; alsdann wurde der Apparat in der oben beschriebenen Weise zusammengesetzt, in den Ofen gebracht und mit der übrigen Apparatur durch Gummischlauch verbunden.

Es war nun meiner Ansicht nach vorzuziehen, ein kleineres Gasvolumen hindurchzuleiten — Niederschulte[1]) leitete gewöhnlich 10 Liter in 6 Stunden durch; allerdings waren seine höchsten Versuchstemperaturen 180° —, weil es bei den hohen Temperaturen dann leichter war, die Temperatur konstant zu halten. Es wurden daher gewöhnlich 2—5 Liter durchgeleitet. Was nun das Konstanthalten der Temperatur im Ofen anbelangt, so wurde zunächst nicht eher mit dem Durchleiten des Gases begonnen, bis der Ofen ca. 15 Minuten auf der gewünschten Temperatur geblieben war; indem dann die Temperatur alle 5 Minuten beobachtet und reguliert wurde, war es gut möglich, größere Temperaturschwankungen zu vermeiden. Es wurden bei derselben Temperatur 2—4 Versuche ausgeführt.

Um die Zuverlässigkeit meiner Versuchsanordnung zu prüfen, wurden zunächst einige Parallelmessungen zu dem von Arctowski, Stelzner und Niederschulte[1]) untersuchten $HgBr_2$ vorgenommen.

Die Beobachtungsergebnisse bringt Tab. I. In der Tabelle bedeuten:

T = die Versuchstemperatur.
b = der reduzierte Barometerstand.
t = die Temperatur des Wassers im Gasometer.
v = das im Gasometer gemessene Volumen, Luft- bezw. Stickstoff, welches über das Salz geleitet wurde (in Litern).
D = die Dauer des Versuches (in Stunden).
G = der Gewichtsverlust des Salzes im U-Rohr.
P = der mit Hilfe der Formeln von Pfaundler[2]) ($P_{Pf.}$) oder Ostwald[3]) ($P_{Ostw.}$) aus den Messungen sich ergebende Dampfdruck.

1. $HgBr_2$.

Tabelle I.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$	$P_{Pf.}$
105	761,18	11,5	4	3	0,0112	0,141	0,145
129	760,75	11	3	2	0,0425	0,715	0,719
148	756,9	12,5	3	2	0,1295	2,169	2,203
154	758,15	12	4	3	0,2262	2,874	2,89
172	754,6	11,5	4	2	0,5677	7,049	7,21
187	745,5	12	1	1	0,2778	13,91	14,2

Tabelle II.

T	G_{lo}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
105	0,0280	0,141	0,149
129	0,1417	0,715	0,707
148	0,4317	2,169	2,12
154	0,566	2,874	2,93
172	1,419	7,049	7,3
187	2,778	13,91	14,5

1) Vgl. Niederschulte, Inaugural-Diss. Erlangen 1903.

2) Vgl. L. Pfaundler, a. a. O.

3) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen. Leipzig 1893, S. 135/36.

Tabelle II bringt die Werte im Mittel, auf Grund deren die Interpolation durchgeführt wurde; das geschah einmal graphisch und zweitens numerisch nach der Formel von Nernst:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B.$$

Die Konstanten waren:

$A_1 = 4466{,}4 \quad B_1 = 10{,}968 \quad (105;\ 129)$[1])
$A_2 = 4255{,}95 \quad B_2 = 10{,}386 \quad (105;\ 172)$
$A_3 = 3999 \quad B_3 = 9{,}836 \quad (148;\ 187)$

im Mittel:

$A = 4240{,}45 \quad B = 10{,}3979.$

Tabelle II zeigt ferner, wie gut diese Formel die Versuche wiedergibt (in ihr bedeuten: G_{10} der Gewichtsverlust, auf 10 Liter bezogen, und $P_{\text{Nernst.}}$ der nach der Nernstschen Formel berechnete Dampfdruck.

Tabelle III.

T	$P_{\text{graphisch}}$	P_{Nernst}	$P_{\text{Niedersch}}$
90	0,05	0,051	0,045
100	0,095	0,106	0,09
110	0,19	0,209	0,18
120	0,39	0,405	0,31
130	0,76	0,751	0,72
140	1,38	1,34	1,33
150	2,36	2,36	2,30
160	3,95	4,02	3,65
170	6,45	6,65	6,30
180	10,45	10,7	9,80
190	15,6	—	15,86

Tabelle III enthält außer den Interpolationswerten noch zum Vergleich die von Niederschulte[2]) angegebenen Ergebnisse, die recht gut mit den meinigen übereinstimmen. Allerdings weichen meine nach den beiden Formeln berechneten Dampfdrucke etwas voneinander ab, und zwar sind die nach der Pfaundlerschen Formel berechneten Werte (vgl. Tabelle I) etwas höher[3]); bekanntlich bringt Ostwald bei der Bestimmung des durchgeleiteten Volumens noch eine Korrektion an, in dem er noch das auf die Versuchstemperatur gebrachte Volumen der verdampften Substanz berücksichtigt. Hierauf dürfte wohl die Abweichung zurückzuführen sein.

Den weiteren Berechnungen liegt daher die Formel von Ostwald zugrunde, da sie wohl wegen ihrer Korrektionen genauer ist.

1) Die Zahlen bedeuten die Versuchstemperaturen, die zur Berechnung der Konstanten dienten.
2) Vgl. Niederschulte a. a. O.
3) Vgl. L. Bolte a. a. O.

2. *TlCl.*

Die weiße Substanz schmilzt bei ca. 427° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Bei Versuchen oberhalb des Schmelzpunktes wurden kleine Glasperlen mit der zu untersuchenden Substanz in das U-Rohr gefüllt; diese waren zuvor gut ausgewaschen und getrocknet und hatten lediglich den Zweck, die Oberfläche der zu absorbierenden Substanz zu vergrößern. Als indifferentes Gas wurde anfangs wieder Luft verwandt, doch stimmten die Versuchsergebnisse untereinander nicht überein, es traten vielmehr jene charakteristischen Kennzeichen einer Zersetzung deutlich zutage: Es nahm mit jedem folgenden Versuche bei gleicher Temperatur und ebenso mit der Erhitzungsdauer der Dampfdruck zu.

Die Versuchsdaten bringt Tab. IV.

Tabelle IV.

T	b	t	v	D	G	P
326	750,8	18	3	2¾	0,00119	0,0312
	748,92	23	5	4	0,00205	0,0329
342	758,87	22	3	2¼	0,00223	0,0589
	755,36	19	3	2½	0,00216	0,0552
	753,5	22	3	3	0,00214	0,0563
364	757,09	21	3	2¼	0,00545	0,1434
	758,16	21	3	3	0,00541	0,1421
374	756,81	19	2	1½	0,00496	0,193
	755,68	22	2	2	0,00505	0,198
	761,53	21	2½	2½	0,00623	0,194
378	761,18	23	3	2½	0,00817	0,218
	757,6	18	3	3	0,00828	0,213
392	760,5	20	2	1½	0,0083	0,323
	759,92	21,5	3	2	0,01215	0,345
404	755,81	19	2	1½	0,01304	0,507
	754,88	22	3	2¾	0,01888	0,499
	761,65	19	2	1½	0,01310	0,509
	760,8	21	4	4	0,02667	0,521
415	748,89	20	3	2¼	0,02719	0,733
	751,67	18	3	2¾	0,02762	0,717
	751,5	19	2	1½	0,01904	0,745
422	755,03	18	3	2¾	0,03533	0,913
434	752,7	20	2	2	0,03313	1,301
	753,6	18	2	1½	0,03507	1,363
450	757,35	20	2	1½	0,05741	2,225
462	753,35	19	2	2	0,08438	3,334
	753,84	20	2	1½	0,08148	3,161

Die Mittelwerte, die zur Interpolation dienten, zeigt Tabelle V.

Tabelle V.

T	G_{10}	POstw.	PNernst.
326	0,00405	0,0321	0,0293
342	0,00725	0,0568	0,0565
364	0,01821	0,1428	0,13
374	0,02499	0,1953	0,19
378	0,02741	0,2158	0,22
392	0,04268	0,334	0,355
404	0,06502	0,5073	0,534
415	0,09262	0,733	0,765
422	0,11788	0,913	0,92
434	0,1705	1,33	1,38
450	0,2871	2,23	2,21
462	0,4147	3,25	3,12

Die Konstanten waren:

$A_1 = 6447{,}18 \quad B_1 = 9{,}2381 \quad (342;\ 378)$
$A_2 = 6851{,}90 \quad B_2 = 9{,}8596 \quad (378;\ 462)$
$A_3 = 6385{,}4 \quad B_3 = 9{,}1785 \quad (364;\ 450)$

$A = 6561{,}16 \quad B = 9{,}4191.$

In Tabelle VI sind die Interpolationswerte zusammengestellt.

Tabelle VI.

T	Pgraphisch.	PNernst
320	0,025	0,023
330	0,0375	0,0346
340	0,052	0,052
350	0,08	0,0775
360	0,121	0,113
370	0,172	0,165
380	0,226	0,236
390	0,314	0,334
400	0,44	0,468
410	0,635	0,649
420	0,855	0,895
430	1,17	1,22
440	1,61	1,65
450	2,23	2,21
460	3,15	2,95
470	4,25	3,9

3. *TlBr.*

Tabelle VII.

T	b	t	v	D	G	POstw.
335	757,12	22,5	4	3	0,001634	0,0273
354	756,45	24	4	4	0,00318	0,053
	757	23	3	$2\frac{1}{2}$	0,00258	0,057
369	753,85	25	3	$2\frac{3}{4}$	0,004563	0,102
	753,46	25	4	3	0,00651	0,107
386	754,8	23	4	2	0,01258	0,211
	752,59	23	3	3	0,00901	0,203
	755,67	23	2	$1\frac{1}{2}$	0,006465	0,216
401	756,45	24	4	3	0,01996	0,331
	757,38	21	2	$1\frac{1}{2}$	0,01824	0,339

Tabelle VII (Fortsetzung).

T	b	t	v	D	G	POstw.
419	758,96	22	3	$2\frac{1}{4}$	0,02709	0,614
	755,25	20	3	$3\frac{3}{4}$	0,02655	0,584
	755,53	22	2	$1\frac{1}{2}$	0,01836	0,610
440	759,92	21	3	$2\frac{1}{4}$	0,0507	1,113
	759,9	21	2	$1\frac{1}{2}$	0,03244	1,071
459	755,7	21	4	4	0,12366	2,033
	756,21	21	2	$1\frac{1}{2}$	0,06297	2,086
474	760,15	20	2	$1\frac{1}{2}$	0,10946	3,547
	760,8	20	4	3	0,22422	3,646

Auch hier wurden oberhalb des Schmelzpunktes Perlen benutzt.

Tabelle VIII.

T	G_{10}	POstw.	PNernst
335	0,00439	0,0273	0,026
354	0,00824	0,0543	0,056
369	0,01516	0,105	0,10
386	0,03127	0,210	0,193
401	0,05056	0,335	0,330
419	0,09018	0,603	0,61
440	0,1656	1,092	1,20
459	0,3120	2,06	2,15
474	0,5539	3,59	3,4

Hieraus wurden die Konstanten berechnet:

$A_1 = 7009{,}35 \quad B_1 = 9{,}93925 \quad (369;\ 474)$
$A_2 = 6847{,}65 \quad B_2 = 9{,}65913 \quad (354;\ 459)$

$A = 6928{,}5 \quad B = 9{,}79919.$

Tabelle IX.

T	Pgraph.	PNernst
330	0,026	0,021
340	0,035	0,0326
350	0,048	0,0477
360	0,074	0,0715
370	0,11	0,106
380	0,165	0,155
390	0,24	0,224
400	0,33	0,32
410	0,445	0,452
420	0,642	0,634
430	0,84	0,88
440	1,08	1,20
450	1,53	1,65
460	2,14	2,29
470	3,1	2,98
480	4,15	3,98

4. *TlJ.*

TlJ ist dimorph-enantiotrop, schmilzt bei ca. 439° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim

Erkalten kristallinisch erstarrt. Unterhalb 168° ist es gelb in rhombischer, oberhalb rot in regulärer Form beständig. Bei Versuchen oberhalb der Schmelztemperatur wurde das U-Rohr nach jedem Versuch infolge der spontanen Volumveränderung, die beim Passieren des Umwandlungspunktes eintrat, durch Rißbildung beschädigt. Die Wägungen konnten aber trotzdem einwandfrei ausgeführt werden.

Tabelle X.

T	b	t	v	D	G	POstw.
339	760,68	24	5	4	0,002577	0,0296
352	760,36	25	4	3	0,00349	0,0482
371	753,63	26	5	4	0,00907	0,1064
	750,84	23	3	3	0,005295	0,1025
386	749,55	25,5	3	2¼	0,0096	0,184
	750,23	22	3	3	0,00904	0,175
397	749,98	23	4	3	0,01762	0,255
	750,64	23	2	1½	0,00897	0,258
	750,9	24,5	3	3	0,01399	0,254
404	758,5	22	3	2¼	0,01663	0,316
	748,39	19	3	3	0,01709	0,324
	756,13	23	2	1½	0,01064	0,307
420	748,6	21	3	2¾	0,02966	0,568
	758,5	20	5	4	0,04897	0,5532
	758,62	20	2	2	0,01926	0,542
439	749,3	20	3	2¼	0,04934	0,938
	748,1	20	3	3	0,05111	0,974
449	755,71	24	2	2	0,04466	1,31
	759,9	24	2	1½	0,04394	1,26
465	760,51	25	2	2	0,07495	2,14
473	765,04	22	2	1½	0,09999	2,80
	764,35	24	2	2	0,10139	2,87

Tabelle XI.

T	G_{10}	POstw.	PNernst
339	0,00515	0,0296	0,0287
352	0,00912	0,0482	0,0486
371	0,01789	0,104	0,10
386	0,03106	0,179	0,174
397	0,04429	0,2555	0,256
404	0,0552	0,315	0,325
420	0,0977	0,555	0,556
439	0,1674	0,956	1
449	0,2215	1,286	1,35
465	0,3748	2,143	2,15
473	0,5035	2,84	2,75

Hieraus ergeben sich die Konstanten:

$A_1 = 6834{,}45 \quad B_1 = 9{,}61443 \quad (371;\ 473)$
$A_2 = 6726{,}68 \quad B_2 = 9{,}4453 \quad (352;\ 465)$
$A_3 = 6634{,}63 \quad B_3 = 9{,}29845 \quad (352;\ 449)$
$A = 6731{,}92 \quad B = 9{,}45606.$

Tabelle XII.

T	Pgraph.	PNernst
330	0,022	0,02
340	0,031	0,03
350	0,044	0,0448
360	0,068	0,0665
370	0,098	0,0971
380	0,143	0,140
390	0,203	0,20
400	0,275	0,284
410	0,37	0,399
420	0,55	0,556
430	0,74	0,76
440	0,98	1,03
450	1,35	1,39
460	1,75	1,87
470	2,6	2,49
480	3,75	3,4

5. $PbCl_2$.

Bei Versuchen oberhalb der Schmelztemperatur schlug sich (wie auch später beim $PbBr_2$) die vom Gas mitgeführte Substanz in unmittelbarer Nähe des Schliffes, der U-Rohr und Ableitungsrohr miteinander verband, nieder, um hier dann zu schmelzen und beim Erkalten die

Fig. 2.

Schliffe fest aneinanderzukitten; es war deshalb zunächst schwierig, überhaupt die Schliffe frei zu bekommen, was nur durch Erwärmen auf die Schmelztemperatur der untersuchten Substanz gelang, und wurden weiterhin alle Werte wegen der anhaftenden Substanz illusorisch. Deshalb wurde das U-Rohr wie folgt verändert (Fig. 2): Der eine Schliff und das Ableitungsrohr wurden fortgelassen und der Schenkel des U-Rohres, der somit frei geworden war, seitlich umgebogen, um die Substanz vor etwaigen Verunreinigungen zu

schützen. Damit kam auch die Mariottesche Flasche in Wegfall; es konnte infolgedessen das durchgeleitete Gasvolumen nur noch im Gasometer gemessen werden. Um nachzuprüfen, ob diese Änderung irgendwelchen Einfluß haben könnte, wurden einige Versuche mit der geänderten Apparatur wiederholt. Doch stimmten diese mit den früheren überein.

Tabelle XIII.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$
435	757,03	22	4	3	0,00149	0,0254
	755,84	22,5	5	4	0,00193	0,0265
447	755,84	21	4	4	0,00218	0,0369
	754,4	20	4	3	0,00204	0,0345
457	756,68	17,5	2½	2½	0,002067	0,0430
	758,81	19	3	3	0,00245	0,0418
	758,33	16,5	3	3	0,00252	0,0435
478	755,25	20,5	3	3	0,00435	0,098
	756,36	22	4	3	0,00453	0,1025
493	756,44	18	3	2¼	0,00689	0,15
	756,43	20	3	3	0,00723	0,1612
510	752,29	16,5	4	3	0,01802	0,299
	760,15	17	3⅓	3	0,01495	0,305
516	753,84	20	5	4	0,02647	0,358
	754,08	21	2	2	0,01058	0,3593
525	740,75	18,5	3	3	0,02221	0,494
	743,51	17	3	2¾	0,02209	0,498
543	755,7	20	4	3	0,05140	0,864
	754,6	16,5	3	1¾	0,03734	0,824
562	751,36	18	2	2	0,04168	1,432
578	759,28	17	2	2	0,06371	2,09
	746,36	18	2	2	0,06566	2,20
592	747,36	19	2	1½	0,09348	3,071
	746,83	20	1	1	0,04862	3,281

Die Hauptwerte im Mittel gibt Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

T	G_{10}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
435	0,00380	0,026	0,020
447	0,00528	0,0357	0,0299
457	0,00828	0,0429	0,0418
478	0,01475	0,10	0,097
493	0,02353	0,155	0,152
510	0,04519	0,302	0,27
516	0,05287	0,359	0,33
525	0,07383	0,446	0,44
543	0,1265	0,844	0,76
562	0,2084	1,423	1,30
578	0,3235	2,15	2,05
592	0,4768	3,18	3

Es wurden bestimmt:

$A_1 = 8850{,}8 \quad B_1 = 10{,}8913 \quad (478;\ 578)$
$A_2 = 8484{,}69 \quad B_2 = 10{,}3374 \quad (447;\ 543)$
$A = 8667{,}75 \quad B = 10{,}4929.$

Tabelle XV.

T	$P_{graph.}$	P_{Nernst}
440	0,028	0,023
450	0,037	0,032
460	0,05	0,047
470	0,076	0,068
480	0,106	0,096
490	0,146	0,136
500	0,213	0,191
510	0,302	0,27
520	0,413	0,365
530	0,595	0,502
540	0,79	0,68
550	1,04	0,94
560	1,35	1,23
570	1,72	1,63
580	2,25	2,16
590	2,95	2,85
600	3,85	3,7

6. $PbBr_2$.

Da sich die Substanz, wie Versuche zeigten, am Licht zersetzt[1]), wurde sie sorgfältig vor Licht geschützt. Die Versuchsergebnisse bringt Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$
411	758,03	20,5	4	3	0,00278	0,0356
426	752,78	20	4	4	0,00488	0,0628
438	741,45	20	3	3	0,00568	0,0989
	747,3	20	3	2¼	0,00580	0,0981
452	755,89	15	3	2½	0,00908	0,149
	754,22	16,5	3	3	0,00892	0,152
467	756,62	19	4	4	0,020	0,255
	759,21	17,5	3	3	0,01504	0,241
	761,47	16	3	2¼	0,01541	0,256
483	766,13	18,5	3	2½	0,02541	0,4235
495	750,63	18	3	3	0,03507	0,589
	761,5	18	3	2¼	0,0361	0,597
521	761,15	16,5	3	2½	0,07164	1,188
	751,66	19	2	2	0,0463	1,18
540	745,83	19	3	3	0,116	2,01
	745,23	20	3	2½	0,119	1,974
562	754,41	18,5	2	2	0,1412	3,55
568	759,28	19	2	1½	0,1676	4,18

1) Vgl. R. S. Norris, Am. Chem. 17, 189 II. 1895.

Tabelle XVII.

T	G_{10}	POstw.	PNernst
411	0,00710	0,0356	0,036
426	0,01222	0,0628	0,0625
438	0,01915	0,0985	0,095
452	0,02998	0,150	0,146
467	0,0585	0,251	0,242
483	0,0847	0,432	0,395
495	0,1186	0,594	0,565
521	0,2351	1,18	1,165
540	0,3916	1,99	1,935
562	0,706	3,55	3,37
568	0,8381	4,18	3,9

Als Konstanten wurden berechnet:

$A_1 = 7433{,}5 \quad B_1 = 9{,}42414 \quad (438;\ 562)$
$A_2 = 7449{,}7 \quad B_2 = 9{,}45310 \quad (426;\ 521)$

$A = 7441{,}1 \quad B = 9{,}43862.$

Tabelle XVIII.

T	Pgraph.	PNernst
410	0,034	0,035
420	0,05	0,05
430	0,072	0,0715
440	0,105	0,10
450	0,142	0,140
460	0,193	0,191
470	0,281	0,265
480	0,395	0,36
490	0,525	0,515
500	0,688	0,645
510	0,91	0,87
520	1,17	1,135
530	1,54	1,49
540	2	1,98
550	2,58	2,50
560	3,36	3,2
570	4,38	4,1

7. PbJ_2.

Die pomeranzengelbe Substanz schmilzt bei 383 ∓ 5^0 unter reichlicher Entwicklung von Joddampf zu einer rotbraunen bis dunkelvioletten Flüssigkeit[1]).

Bei der Untersuchung hatten sich im Ableitungsrohr Jodkristalle niedergeschlagen, die eine Zersetzung augenscheinlich machten; es war deshalb aussichtslos, rekapitulierbare Werte zu erhalten.

8. Die Silbersalze.

Das körnige, pulverförmige $AgCl$ schmilzt bei 455^0 zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten nach dem Schmelzen unter beträchtlicher Volumvergrößerung zu einer hornähnlichen Masse erstarrt, wobei das U-Rohr meistens beschädigt wurde. Da sich bei 600^0 noch kein nennenswerter Dampfdruck einstellte, wurden die Versuche mit einem Quarzapparat auf 750^0 ausgedehnt — jetzt wurde das U-Rohr regelmäßig zersprengt (der geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases gegenüber dem des Jenaerglases spielt dabei wohl auch eine Rolle).

Die Versuche zeigen, daß die angewandte Methode für diese Substanz unbrauchbar ist. v. Wartenberg hat die Dampfdrucke bei bedeutend höheren Temperaturen gemessen[1]).

$AgBr$ wurde mit KBr aus einer $AgNO_3$-Lösung als gelblicher Niederschlag gefällt und unter Lichtabschluß ausgewaschen.

Bis 750^0 war der Dampfdruck nicht zu messen; bei noch höheren Temperaturen zersetzt es sich, wie v. Wartenberg[2]) festgestellt hat. Daher wurden die Versuche abgebrochen.

Auch AgJ zersetzt sich nach v. Wartenberg bei höherer Temperatur. Von einer Untersuchung dieses Stoffes wurde daher aus diesen und anderen Gründen, die schon bei TlJ und $AgCl$ erörtert wurden, abgesehen.

IV. Zusammenfassung.

Es waren nach der Strömungsmethode die Dampfdrucke der Halogene des Thalliums, Bleis und Silbers zu messen.

Von $TlCl$, $TlBr$, TlJ, $PbCl_2$ und $PbBr_2$ ließen sie sich in einer Stickstoffatmosphäre einwandfrei messen, während das PbJ_2 sich selbst im sonst so indifferenten Stickstoff zersetzte. Der Dampfdruck der Silbersalze ist bis 750^0 noch derart gering, daß keine Messung mit meiner Methode möglich war. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Silbersalze.

Vorliegende Arbeit wurde im Phys. Institut Münster vom 15. April 1927 bis 15. Februar 1928 fertiggestellt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Schmidt, meinen herzlichen Dank aussprechen.

1) Gmelin — Kraut — Friedhelm — Peters, Handb. d. Anorg. Chem. IV II, S. 383.

1) Siehe Landolt-Börnstein, Ergänzungsband, S. 724.

2) v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **134**, 1. u. 2. Heft, III, p. 41.

(Eingegangen 25. Juli 1929.)

Materiewellen- und Lichtquantenbrechung.

Von Hans Bauer.

I. Die von mir in einer früheren Mitteilung[1]) angestellten Betrachtungen über die Brechung der Materiewellen haben in ihrer Anwendung auf die Lichtquanten (Photonen) zu einem von den optischen Ergebnissen abweichenden Dispersionsgesetz geführt. Es ergab sich — siehe die dortige Formel (30) bzw. (30′) — eine lineare Zunahme des Brechungsquotienten n^* mit zunehmender reziproker Frequenz ν^* bzw. mit zunehmender Wellenlänge λ^*, während die Erfahrungen der Optik im allgemeinen eine Abnahme desselben mit wachsender Wellenlänge lehren, die übrigens in vielen Fällen (z. B. bei Wasser, Alkohol, Äther usw.) so gering ist, daß angenähert von Dispersionsfreiheit gesprochen werden kann. Dieses abweichende Ergebnis hat darin seinen Grund, daß der zur Erklärung der Elektronenbeugung an Kristallen geeignete Ansatz für die potentielle Energie — sie ist a. a. O., mit $\overline{V}$ bzw. $\overline{V}^*$ bezeichnet, als von der Frequenz unabhängig vorausgesetzt und erscheint so als reine Materialkonstante — auch auf die Lichtquanten übertragen wurde. Ein solches Vorgehen muß bei näherer Betrachtung Bedenken erregen, da die offenbar von den elektrischen Atomfeldern herrührende potentielle Energie für Elektronen, die auch bei ungleicher Gesamtenergie stets dieselbe Ladung $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. tragen, sehr wohl im Mittel konstant sein kann, indes von einer potentiellen Energie elektrostatischen Ursprungs bei den ladungsfreien Photonen überhaupt nicht die Rede sein kann. Diese muß vielmehr aus einer anderen Quelle stammen. Da liegt es nun nahe, die von den Atomfeldern des Mediums auf die Lichtquanten ausgeübten Kräfte von solcher Beschaffenheit anzunehmen, daß sie nach Art der Schwerkraft auf die Masse der Teilchen wirken.

Um daher die folgende Untersuchung in gleicher Weise auf elektrisch geladene wie auf unelektrische Teilchen erstrecken zu können, wollen wir uns die potentielle Energie $W_{\text{pot.}}$ aus zwei Bestandteilen, einem elektrischen, in erster Näherung konstanten W_e und einem von der Masse des Teilchens abhängigen W_m, zusammengesetzt denken. Bezeichnen wir die elektrische Ladung des Teilchens mit e, so können wir den ersten in der Form schreiben:

$$W_e = e\,V_e, \tag{1}$$

wobei V_e das in erster Näherung konstante elektrische Potential bedeutet. Um zu einer entsprechenden Darstellung von W_m zu gelangen, überlegen wir uns zunächst, daß die Gesamtenergie

$$W = h\,\nu \tag{2}$$

eines Wellenpaketes mit der Frequenz ν und der Masse m aus der relativistischen Energie $m\,c^2$ und der potentiellen Energie $W_{\text{pot.}}$ nach der Formel

$$W = m\,c^2 + W_{\text{pot.}} = m\,c^2 + W_e + W_m \tag{3}$$

aufgebaut ist. Im feldfreien Vakuum verschwindet der zweite Bestandteil $W_{\text{pot.}}$ und wir schließen aus (2) und (3), daß die Masse des Teilchens daselbst gleich $\frac{h\nu}{c^2}$ wird. Demgemäß wollen wir für W_m den folgenden Ansatz machen:

$$W_m = \frac{h\nu}{c^2} \cdot V_m(\nu), \tag{4}$$

in dem $V_m(\nu)$ das Potential der auf die Masse wirkenden Atomkräfte darstellt, von dem wir annehmen wollen, daß es in noch näher zu bestimmender Weise von der Frequenz ν abhängig sei. Es ergibt sich so für die Gesamtenergie des Wellenpaketes die Darstellung:

$$W = h\nu = m\,c^2 + e\,V_e + \frac{h\nu}{c^2} \cdot V_m(\nu). \tag{5}$$

Zur Bestimmung der Wellengeschwindigkeit u und der Gruppengeschwindigkeit v des Wellenpaketes bedienen wir uns einerseits der wellenmechanischen Invariante

$$m\,v\,u = W = h\,\nu, \tag{6}$$

andererseits der für ein dispergierendes Mittel gültigen Differentialgleichung:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2}\frac{du}{d\nu}. \tag{7}$$

Durch Division von (5) durch (6) erhalten wir zunächst:

$$\frac{c^2}{u\,v} + \frac{e\,V_e}{h\nu} + \frac{V_m(\nu)}{c^2} = 1. \tag{8}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung entfernen wir v aus (7) und finden so für u allein die Differentialgleichung:

$$\frac{c^2}{u^2} - \frac{c^2\,\nu}{u^3}\frac{du}{d\nu} = 1 - \frac{e\,V_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}, \tag{9}$$

die wir in der Form schreiben können:

$$\frac{d}{d\nu}\left(\frac{c^2}{u^2}\right) + \frac{2}{\nu}\cdot\frac{c^2}{u^2} - \frac{2}{\nu}\left(1 - \frac{e\,V_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right) = 0. \tag{9′}$$

[1]) Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen. Physik. Zeitschr. **30**, 139—142, 1929. Zerstreuung ist dort im Sinne von Farbenzerstreuung (Dispersion) zu verstehen.

Ihr allgemeines Integral lautet:

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{1}{\nu^2}\left[C + 2\int^{\nu}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)d\nu\right]$$

oder

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu,$$
$$C = \text{Int.-Konst.} \qquad (10)$$

Die zugehörige Lösung für v erhalten wir mit Heranziehung von (8) in der Form:

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)^2}. \qquad (11)$$

Für den Fall $V_m = 0$ gehen die Lösungen (10) und (11) in die entsprechenden Gleichungen (7′) und (8′) der eingangs erwähnten Abhandlung über, wenn wir noch beachten, daß die dort mit V bezeichnete Größe mit unserem durch (1) definierten Werte W_e identisch ist.

Wir haben noch die Integrationskonstante C zu bestimmen. Zu diesem Behufe wenden wir unsere Formeln auf das Vakuum an. Die darauf bezüglichen Größen mögen durch Fettdruck gekennzeichnet sein. Wir wollen annehmen, daß daselbst keinerlei Kraftfelder vorhanden seien, und demgemäß

$$\boldsymbol{V}_e = \boldsymbol{V}_m = 0 \qquad (12)$$

setzen. Aus (10) und (11) folgt sodann:

$$\frac{c^2}{\boldsymbol{u}^2} = \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2} = 1 + \frac{C}{\nu^2}, \qquad (13)$$

ferner aus (5)

$$\boldsymbol{m} = \frac{h\nu}{c^2}. \qquad (14)$$

Hierzu berechnen wir die Ruhmasse m_0 mit Hilfe der relativistischen Massenformel:

$$\boldsymbol{m}_0 = \boldsymbol{m}\sqrt{1 - \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2}}. \qquad (15)$$

Durch Quadrieren von (15) und Einsetzen von (13) und (14) erhalten wir:

$$\boldsymbol{m}_0^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^4}\cdot\left(-\frac{C}{\nu^2}\right) = -\frac{h^2C}{c^4}$$

oder

$$C = -\frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2}, \qquad (16)$$

womit die gesuchte Bedeutung von C gefunden ist. Die Eintragung dieses Wertes in die Formeln (10) und (11) ergibt:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu \qquad (17)$$

und

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)^2} \qquad (18)$$

Für das Vakuum folgt in gleicher Weise aus (13):

$$\frac{c^2}{\boldsymbol{u}^2} = \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2} = 1 - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2}. \qquad (19)$$

Die Masse m des im Medium bewegten Teilchens entnehmen wir aus (5):

$$m = \frac{h\nu}{c^2}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right) \qquad (20)$$

und berechnen die zugehörige Ruhmasse m_0 durch sinngemäße Anwendung der Massenformel (15) mit Benützung von (18) und (20):

$$m_0^2 = m^2\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{h^2\nu^2}{c^4}\left[\frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4 + e^2V_e^2}{h^2\nu^2} - \frac{2V_m(\nu)}{c^2}\left(1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{2c^2}\right) + \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu\right]$$

oder

$$m_0^2 = \boldsymbol{m}_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} - \frac{2h^2\nu^2V_m(\nu)}{c^6}\left(1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{2c^2}\right) + \frac{2h^2}{c^6}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu. \qquad (21)$$

Es erübrigt sich noch die Berechnung des Brechungsquotienten n für den Eintritt des Wellenpaketes aus dem Vakuum in das betrachtete Mittel. Seine Definition ist durch

$$n = \frac{\boldsymbol{u}}{u} \qquad (22)$$

gegeben. Unter der Voraussetzung gleichbleibender Frequenz ν erhalten wir durch Division von (17) durch (19):

$$n^2 = 1 - 2\,\frac{\frac{eV_e}{h\nu} + \frac{1}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{1 - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2}}. \qquad (23)$$

Damit haben wir das allgemeine Dispersionsgesetz gefunden, das Materie- und Licht-

wellen zugleich umfaßt. In ihm ist die Funktion $V_m(\nu)$ noch unbestimmt. Um sie festzulegen, suchen wir unmittelbar Anschluß an die Optik.

II. Wir wenden uns aus diesem Grunde sogleich zu dem besonders wichtigen Sonderfall der

Lichtquanten (Photonen).

Diese sind durch zwei Merkmale gekennzeichnet. Erstens tragen sie keine elektrische Ladung, daher ist für sie

$$e^* = 0. \tag{24}$$

Zweitens ist ihre stoffliche Natur durch das Verschwinden der Ruhmasse im Vakuum ausgezeichnet, also gilt für sie:

$$m_0^* = 0. \tag{25}$$

Ein beigesetztes Sternchen soll im folgenden alle auf Lichtquanten bezüglichen Größen hervorheben.

Betrachten wir zunächst die Photonen im Vakuum, so schließen wir aus Formel (19) im Hinblick auf (25), daß

$$u^* = v^* = c \tag{26}$$

wird in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß sich im Vakuum das Licht dispersionsfrei mit der Geschwindigkeit $c = 3.10^{10}$ cm/sec. fortpflanzt. Die Masse eines Lichtquants beträgt daselbst zufolge (14):

$$m^* = \frac{h\nu}{c^2}. \tag{27}$$

Für den Eintritt eines Photons aus dem Vakuum in ein Medium mit dem Potential $V_m(\nu)$ entnehmen wir aus (23) mit Rücksicht auf (24) und (25) das Dispersionsgesetz:

$$n^{*2} = 1 - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu} \nu V_m(\nu)\, d\nu, \tag{28}$$

das wir nun zur Bestimmung der noch unbekannten Funktion $V_m(\nu)$ der Lommel-Wüllnerschen Dispersionsformel gegenüberstellen wollen. Indem wir der Einfachheit halber bloß einen einzigen Absorptionsstreifen bei der Frequenz $\bar{\nu}$ annehmen, können wir diese in der Form schreiben:

$$n^{*2} = 1 + \frac{A\nu^2}{\nu^2 - \bar{\nu}^2}.^{1}) \tag{29}$$

Dabei steht die Konstante A mit dem Brechungsquotienten n_0^* für sehr kleine Frequenzen (lim $\nu \to 0$) in dem einfachen Zusammenhang:

$$A = n_0^{*2} - 1, \tag{30}$$

während für sehr große Frequenzen (lim $\nu \to \infty$) $n_\infty^* = 1$ wird im Einklang mit der Tatsache, daß der Brechungsquotient der Röntgenstrahlen nur verschwindend wenig vom Werte 1 abweicht. Durch Vergleich von (28) mit (29) erhalten wir als Bestimmungsgleichung für $V_m(\nu)$:

$$\int^{\nu} \nu V_m(\nu)\, d\nu = -\frac{Ac^2\nu^2}{2}\cdot\frac{\nu^2}{\nu^2 - \bar{\nu}^2}, \tag{31}$$

woraus durch Differentiation die gesuchte Lösung folgt:

$$V_m(\nu) = -\frac{Ac^2\bar{\nu}^4}{(\nu^2 - \bar{\nu}^2)^2} = -\frac{Ac^2}{\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)^2}. \tag{32}$$

Insbesondere finden wir als Grenzwert für sehr kleine Frequenzen:

$$V_m^0 = V_m(0) = -Ac^2 = -c^2(n_0^{*2} - 1) \tag{33}$$

mit Berücksichtigung von (30). Wir können nunmehr den Gleichungen (28) und (29) sowie (32) die Form geben:

$$n^{*2} = 1 - \frac{V_m^0}{c^2}\cdot\frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2 - \bar{\nu}^2} = 1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)}, \tag{34}$$

$$V_m(\nu) = \frac{V_m^0}{\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)^2}. \tag{35}$$

Fig. 1 zeigt den Verlauf von n^* und $\frac{V_m}{V_m^0}$ als Funktionen von ν.

Die den Lichtquanten im Medium zukommende Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u^* und v^*) errechnen wir aus den Formeln (17) und (18) mit Hilfe von (31), (33) und (35) unter Beachtung von (24) und (25):

$$u^* = \frac{c}{n^*} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)}}}, \tag{36}$$

$$v^* = c\,\frac{\sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)}}}{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)^2}}. \tag{37}$$

Ihre Masse ergibt sich durch sinngemäße Anwendung der Formel (20) im Vereine mit (35):

$$m^* = \frac{h\nu}{c^2}\left[1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)^2}\right]. \tag{38}$$

1) Dieser Ausdruck erscheint als Sonderfall der allgemeineren Formel:

$$n^{*2} = 1 + \frac{A\nu^2 + B\nu^4}{\nu^2 - \bar{\nu}^2} \text{ für } B = 0. \tag{29'}$$

Die zugehörige Ruhmasse folgern wir in gleicher Weise aus (21) und finden:

$$m_0^* = \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{\frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)} - \frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)^2}\left[2 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)^2}\right]}. \tag{39}$$

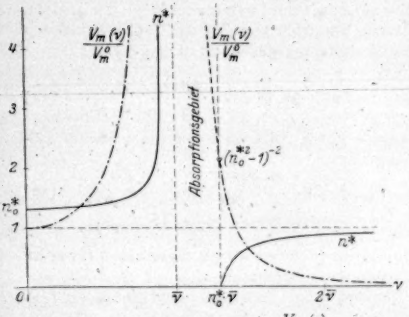


Fig. 1. Brechungsquotient n^* und $\frac{V_m(\nu)}{V_m^0}$ als Funktionen der Frequenz ν.

In den Fig. 2 und 3 ist der eigenartige Verlauf der Funktionen $\frac{u^*}{c}$ und $\frac{v^*}{c}$ bzw. $\frac{m^*}{m^*}$ und $\frac{m_0^*}{m^*}$ zur Darstellung gebracht.

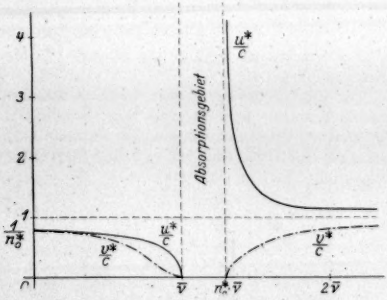


Fig. 2. Wellengeschwindigkeit u^* und Gruppengeschwindigkeit v^*, gemessen in Einheiten der Vakuumlichtgeschwindigkeit c, als Funktionen der Frequenz ν.

Besonderes Interesse nimmt der Grenzfall sehr kleiner Frequenzen

$$\nu << \bar{\nu}$$

in Anspruch. Für diesen erhalten wir aus (36) und (37) als Näherungswerte:

$$u^* \sim v^* \sim \frac{c}{\sqrt{1-\frac{V_m^0}{c^2}}}. \tag{40}$$

Dieses Ergebnis besagt, daß auch im Medium in erster Näherung Dispersionsfreiheit besteht, worauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde[1]). Aus (38) und (39) berechnen wir ebenso die Photonenmasse

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1-\frac{V_m^0}{c^2}\right) \tag{41}$$

und dazu die Ruhmasse

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}\left(1-\frac{V_m^0}{c^2}\right)}. \tag{42}$$

Damit m_0^* reell sei und zugleich $v^* < c$ bleibe, wie es die spezielle Relativitätstheorie verlangt, muß — so schließen wir aus (42) und (40) —

$$V_m^0 < 0 \tag{43}$$

sein.

Dies bedeutet, daß die Lichtquanten gegenüber dem Vakuum durch die Atomkräfte des Mediums zufolge (41) bzw. (38) eine Vergrößerung ihrer Masse m^* und damit auch ihrer relativistischen Energie m^*c^2 erfahren, während ihre Geschwindigkeit v^* gemäß (40) bzw. (37)

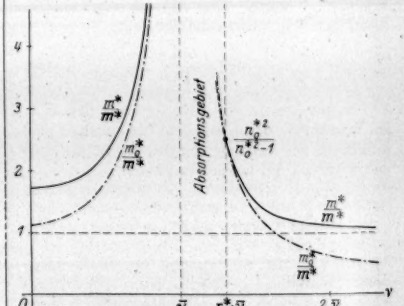


Fig. 3. Masse m^* und Ruhmasse m_m^*, bezogen auf die Vakuummasse m^*, als Funktionen der Frequenz ν.

abnimmt. Es ist im Hinblicke auf (15) klar, daß ein Wachsen von m^* bei Abnahme von v^* nur durch stärkere Zunahme der Ruhmasse m_0^* möglich ist, die beim Übergang vom Vakuum in das Medium vom Nullwert zum Werte (42) bzw. (39) anwächst.

Für den Brechungsquotienten liefert For-

1) Siehe hierzu insbesondere auch die Fig. 2.

Stoff	n_0^*	$\frac{u^*}{c} \sim \frac{v^*}{c}$	$\frac{m^*}{m^*}$	$\frac{m_0^*}{m^*}$	$-V_m^0$ in $\left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)^2$
Wasser Eis	1,3	0,77	1,7	1,1	$0{,}69c^2 = 6{,}2 \cdot 10^{20}$
Alkohol Äther	1,4	0,71	2,0	1,4	$0{,}96c^2 = 8{,}6 \cdot 10^{20}$
Kronglas, leicht Quarz Gips	1,5	0,67	$2{,}2_5$	1,7	$1{,}2_5 c^2 = 11 \cdot 10^{20}$
Schwefelkohlenstoff Topas Glimmer	1,6	$0{,}62_5$	2,6	2,0	$1{,}6c^2 = 14 \cdot 10^{20}$
Flintglas, schwer	1,7	0,59	2,9	2,3	$1{,}9c^2 = 17 \cdot 10^{20}$
Flintglas, schwerst	1,9	0,53	3,6	3,1	$2{,}6c^2 = 23 \cdot 10^{20}$
Diamant	2,4	0,42	5,8	5,2	$4{,}8c^2 = 43 \cdot 10^{20}$

mel (34) in erster Näherung unter Beachtung von (43):

$$u^* \sim n_0^* = \sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2}} > 1 \qquad (44)$$

und es gilt zufolge (33) und (35) näherungsweise:

$$V_m(v) \sim V_m^0 = -c^2(n_0^{*2} - 1). \qquad (45)$$

Für den in Betracht gezogenen Grenzfall wollen wir auch noch die Größen u^*, v^*, m^* und m_0^* durch n_0^* ausdrücken; wir finden so aus (40), (41) und (42) im Vereine mit (44) und (27) die Werte:

$$u^* \sim v^* \sim \frac{c}{n_0^*}, \qquad (46)$$

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2} n_0^{*2} = \boldsymbol{m}^* n_0^{*2} \qquad (47)$$

und

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2} n_0^* \sqrt{n_0^{*2} - 1} = \boldsymbol{m}^* n_0^* \sqrt{n_0^{*2} - 1}. \qquad (48)$$

Die obige Tabelle, die mit Zugrundelegung der Formeln (45) bis (48) berechnet ist, möge für einige Stoffe über die numerischen Werte der in Frage kommenden Größen Aufschluß geben.

Aus der vorstehenden Übersicht sei als besonders bemerkenswert hervorgehoben, daß das Potential V_m im optischen Meßbereich von der Größenordnung 10^{21} cm^2/sec^2 (erg/g) erscheint.

Wir richten unsere Aufmerksamkeit noch kurz auf den Grenzfall sehr hoher Frequenzen (Röntgen- und Gammastrahlen). Unter der Voraussetzung

$$\nu >> \bar{\nu}$$

folgt zunächst aus (34) und (35) mit Beachtung von (43):

$$\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}} \sim 1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2} < 1, n_\infty^* = 1; \qquad (49)$$

$$V_m(v) \sim \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{\nu^4}, \quad V_m(\infty) = 0. \qquad (50)$$

Aus (36) und (37) ergibt sich ferner:

$$u^* \sim \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}}} \sim c\left(1 - \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2}\right) > c, u_\infty^* = c \qquad (51)$$

und

$$v^* \sim c\frac{\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}}}{1 - \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{c^2 \nu^4}} \sim c\left(1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2}\right) < c, v_\infty^* = c. \qquad (52)$$

Masse und Ruhmasse endlich berechnen wir aus (38) und (39):

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{c^2 \nu^4}\right) \sim \frac{h\nu}{c^2} = \boldsymbol{m}^*, \; m_\infty^* = \infty; \qquad (53)$$

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{-\frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}\left(1 + 2\frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)} \sim \qquad (54)$$

$$\sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 + \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}}, \; (m_0^*)_\infty = \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}}.$$

III. Nach diesen Betrachtungen, die sich ausschließlich mit den Lichtquanten (Photonen) beschäftigten, kehren wir zum allgemeinen Fall, zum

elektrischen Wellenpaket (Elektron, Proton)

mit nicht verschwindender Vakuumruhmasse m_0 zurück. Den für den Sonderfall der Lichtquanten gemachten Ansatz (35) des Potentials $V_m(v)$ behalten wir bei. Die Gleichungen (17), (18), (20), (21) und (23) nehmen sodann mit Berücksichtigung von (31) und (33) die folgende

Gestalt an:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)}, \quad (55)$$

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)}}{\left[1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)^2}\right]^2}, \quad (56)$$

$$m = \frac{h\nu}{c^2}\left[1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)^2}\right], \quad (57)$$

$$m_0^2 = m_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} + \frac{h^2\nu^2}{c^4}\cdot\frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)}\cdot\left\{1 - \right.$$
$$\left. - \frac{2\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2-\nu^2}\cdot\left[1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{2c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)^2}\right]\right\}, \quad (58)$$

$$n^2 = 1 - \frac{\frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)}}{1 - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2}}. \quad (59)$$

Die letzte dieser Formeln läßt sich im Hinblick auf (14) und (19) folgendermaßen umformen:

$$n^2 = 1 - \frac{2eV_e + \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2-\nu^2}}{mv^2} =$$
$$= 1 - \frac{eV_e}{\frac{mv^2}{2}}\left[1 + \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e(\bar{\nu}^2-\nu^2)}\right]. \quad (59')$$

Da den elektrischen Teilchen (Elektron: $m_E = 9\cdot10^{-28}$ g, Proton: $m_P = 1{,}7\cdot10^{-24}$ g) zufolge (14) sehr hohe Frequenzen ($\nu_E = 1{,}2\cdot10^{20}$ Hertz, $\nu_P = 2{,}3\cdot10^{23}$ Hertz) entsprechen, können wir den Grenzfall

$$\nu >> \bar{\nu}$$

als gegeben betrachten. Indem wir von den für diesen Fall berechneten, den Photonen zukommenden Näherungswerten (49) bis (54) Gebrauch machen, gestaltet sich das Rechnungsergebnis in erster Näherung, wie folgt:

$$\frac{c^2}{u^2} \sim 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} + \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2\nu^2}, \quad (60)$$

$$\frac{v^2}{c^2} \sim \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} + \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2\nu^2}}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu}\right)^2}, \quad (61)$$

$$m \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu}\right), \quad (62)$$

$$m_0^2 \sim m_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} + \frac{h^2\bar{\nu}^2}{c^4}\cdot\frac{V_m^0}{c^2}\left(1 + 2\frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right), \quad (63)$$

$$n^2 \sim 1 - \frac{\frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2\nu^2}}{1 - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2}} =$$
$$= 1 - \frac{eV_e}{\frac{mv^2}{2}}\left(1 - \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e\nu^2}\right). \quad (64)$$

Falls das zweite Glied der runden Klammer von Formel (64) vernachlässigt werden kann, wenn also

$$\left|\frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e\nu^2}\right| << 1 \quad (65)$$

ist, vereinfacht sich (64) zu

$$n \sim \sqrt{1 - \frac{eV_e}{\frac{mv^2}{2}}} \sim \sqrt{1 - \frac{eV_e}{E}}. \quad (66)$$

Dabei bedeutet $E \sim \frac{mv^2}{2}$ die klassische Gesamtenergie des Teilchens. (26) stellt die von H. Bethe[1]) zur Erklärung der Elektronenbeugungsversuche von Davisson und Germer angewandte Formel dar. Für V_e ergab sich hierbei im Falle eines Ni-Einkristalls ein Mittelwert von $-14{,}8$ Volt. Dieselbe Formel hat ferner O. Klemperer[2]) dazu gedient, bisher unverstandene Messungen von W. Schmidt über die Reflexion von Kathodenstrahlen an Isolatoren (Glas, Glimmer, Quarz, Zinkspat und Zellon) unter der Annahme einer Totalreflexion der Elektronenwellen zu deuten. Die Rechnung lieferte bei Glas für V_e den außerordentlich großen Wert von etwa $+1500$ Volt.

Es ist nun leicht zu erkennen, daß für Elektronen die Bedingung (65) für die Gültigkeit der Formel (66) tatsächlich erfüllt ist. Zu diesem Behufe erinnern wir an die Tatsache, daß der Brechungsquotient der Röntgenstrahlen nur um einige Millionstel kleiner als 1 ist, wie aus Versuchen über Totalreflexion bei nahezu strei-

1) Über die Streuung von Elektronen an Kristallen. Naturwissensch. **15**, 786—788, 1927 und **16**, 333—334, 1928. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. d. Phys. **87**, 55—129, 1928.

2) Über den Brechungsquotienten der De Broglie'schen Wellen des Elektrons. Zeitschr. f. Phys. **47**, 417—421, 1928. Siehe ferner: A. Wehnelt, Über Reflexionsversuche von Elektronen an Isolatoren und ihre Deutung durch die Theorie der Materiewellen. Zeitschr. f. Phys. **48**, 165—173, 1928.

fender Inzidenz hervorgeht. Dieser Umstand gestattet im Hinblick auf Formel (49) den Schluß, daß für Elektronenwellen jedenfalls

$$\left|\frac{V_m^0 \nu^2}{c^2 \nu^2}\right| < 10^{-6} \text{ oder } \left|\frac{V_m^0 \nu^2}{\nu^2}\right| < \varepsilon \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{14} \tag{67}$$

sein wird. Wir berechnen nun mit Verwendung von (67) und den Werten:

$$m_E = 9 \cdot 10^{-28}\,\text{g}, \quad e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}\ \text{elst. E.},$$
$$|V_e| = 15\ \text{Volt} = \frac{15}{300}\ \text{abs. E.}$$

den Ausdruck der Ungleichung (65):

$$\left|\frac{m_E V_m^0 \nu^2}{2 e V_e \nu^2}\right| < \frac{9 \cdot 10^{-28} \cdot 9 \cdot 10^{14} \cdot 300}{2 \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 15} \sim 2 \cdot 10^{-2} << 1\,. \tag{68}$$

Die Anwendung der Näherungsformel (66) auf die Elektronenbeugungsversuche von Davisson und Germer kann somit als begründet angesehen werden. Dies gilt in noch höherem Maße[1]) für die oben erwähnten von Klemperer und Wehnelt bearbeiteten Versuche von Schmidt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Flamm für einige wertvolle Unterredungen über den behandelten Gegenstand herzlichst danken.

Zusammenfassung.

I. Um Brechung und Dispersion von Elektronen- und Lichtwellen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte betrachten zu können, wird angenommen, daß auf jedes Teilchen beim Eintritt aus dem Vakuum in ein Medium von desssen Atomfeldern Kräfte mit dem Potentiale V_m ausgeübt werden, die nach Art der Schwerkraft auf die Masse m des Teilchens wirken. Zu diesen kommen, falls das Teilchen elektrisch geladen ist, noch elektrostatische Kräfte mit dem Potentiale V_e hinzu. Während also auf die Lichtquanten nur Kräfte der ersten Art einwirken, unterliegen Elektronen und Protonen beiden Einwirkungen. Demgemäß wird für die Gesamtenergie W eines Teilchens der Ansatz (5) gemacht, in dem das Potential V_m als Funktion der Teilchenfrequenz ν, m. a. W. der Vakuummasse m des Teilchens, vorläufig noch unbestimmt bleibt. Unter dieser Voraussetzung werden Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u und v), Masse m und Ruhmasse m_0 des Teilchens im Medium sowie der Brechungsquotient n für den Übergang Vakuum-Medium berechnet [Formeln (17), (18), (20), (21) und (23)].

II. Um das Potential $V_m(\nu)$ näher bestimmen zu können, wird zunächst auf den Sonderfall der Lichtquanten (Photonen) eingegangen, da diese ausschließlich den Einwirkungen dieser Art von Kräften unterliegen. Ein Vergleich der in Abschnitt I gewonnenen Dispersionsformel (23) in ihrer Sondergestalt (28) mit der optischen Formel (29) gestattet die Bestimmung von $V_m(\nu)$[Formel (35) und Fig. 1]. Mit diesem Werte werden sodann Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u^* und v^*), Masse m^* und Ruhmasse m_0^* der Lichtquanten im Medium berechnet [Formeln (36), (37), (38) und (39); Fig. 2 und 3]. Besondere Aufmerksamkeit beansprucht der Grenzfall kleiner Frequenzen, für den sich ein nahezu konstanter Wert von V_m [V_m^0] und annähernd Dispersionsfreiheit ergibt [Formeln (40) bis (48)]. Dieser für die Optik bedeutsame Fall ermöglicht die Berechnung von V_m^0 für einige Stoffe mit Hilfe von (45) [Tabelle]. V_m^0 erscheint von der Größenordnung 10^{21} erg/g. Auch der Grenzfall sehr großer Frequenzen wird kurz erörtert [Formeln (49) bis (54)].

III. Der im Abschnitt II gewonnene Ansatz (35) für $V_m(\nu)$ wird auf den allgemeinen Fall des elektrischen Wellenpartikels (Elektron und Proton) übertragen [Formeln (55) bis (59)]. Da es sich bei den elektrischen Elementarteilchen um sehr hohe Frequenzen (10^{20} bzw. 10^{23} Hertz) handelt, werden die Werte von u, v, m, m_0 und n für den Grenzfall sehr großer Frequenzen ermittelt [Formeln (60) bis (64)]. Für das Überwiegen des elektrischen Feldes über das auf die Masse wirkende Atomfeld [Bedingung (65)] ergibt sich die aus der Theorie der Elektronenbeugungs- und -reflexionsversuche bekannte Formel (66). Zum Schlusse wird gezeigt, daß für den Fall des Elektrons die Bedingung (65) tatsächlich erfüllt ist und die Anwendung der Formel (66) somit berechtigt erscheint.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im August 1929.

(Eingegangen 5. August 1929.)

[1]) Wegen des wesentlich größeren V_e-Wertes von 1500 Volt.

BESPRECHUNGEN.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Bd. Zweite vollst. umgearbeitete Aufl. Gr.-8°. LIII u. 966 S. bzw. XIV u. 924 S. Stuttgart, F. Enke. 1928. RM 84.—, geb. RM 88.—, bzw. RM 88.—, geb. RM 92.—.

Vorbilder des in seiner ersten Planung bereits z. T. vor dem Kriege erschienenen Werkes sind die großen Lehrbücher der Physik: Müller-Pouillet und besonders Chwolson. Die Geschichte dieser hochgeschätzten umfangreichen physikalischen Werke hat offenbar den Verfasser zur Schöpfung einer ähnlich gründlichen und weit ausgreifenden Schrift über die physikalisch-chemische Tatsachen- und Ideenwelt ermutigt, zu der Inangriffnahme und zu der auch durch lange Kriegspause nicht erlahmten Durchführung eines großen und schwierigen Werkes. Dieses Werk, ein Lehrbuch, wird allerdings nur ganz wenigen unserer Studenten ein täglich benützter Helfer sein. Dafür sind neben den materiellen Gründen auch andere maßgebend: der Student von heute zeigt — in instinktiver Abwehr gegen die enorm steigende Masse der wissenschaftlichen Produktion — einen besonders starken Drang nach knapp gefaßter, anschaulicher Belehrung, nach einer klaren Durchsicht durch die Grundlagen großer Gebiete. Mehr als je wird so das Problem des Lehrbuches zu einem Problem der Darbietungsform, und Opfer an Breite oder gar überzeugungsfreudiger Gesprächigkeit des Textes werden gerne verziehen, wenn dafür eine straffe Disposition, eine einprägsam schlagende Argumentierung, die deutlichste graphische (wenn auch schematische) Veranschaulichung von Versuchsanordnung und -ergebnis, sowie ein wohlgeordneter Literaturnachweis entschädigt. Die Form von Jellineks Werk ist einerseits begründet in der oben angedeuteten Anlehnung an die Tradition der großen physikalischen Lehrbücher, andererseits erhalten manche Abschnitte, z. T. wohl gezwungen durch die Masse der Tatsachen und des Gedankenguts, etwas von jener eben skizierten Form einer neuen Sachlichkeit, die in manchen kleineren Lehrbüchern der neuesten Literatur schon größeren Einfluß gewonnen hat.

Außerordentlichen Wert wird das Werk als Quelle für Tatsachenmaterial und Gedankengänge für alle fertigen Physiko-Chemiker besonders alle Lehrer der physikalischen Chemie und auch für viele Lehrer der Chemie oder Physik besitzen. Der Verf. bringt mit großer Gewissenhaftigkeit die Darstellung auch entlegener Fragen, deren volle Bedeutung in manchen Fällen vielleicht erst eine spätere Zeit zu würdigen vermag. In diesem Bestreben dürfte eine gewisse Garantie für eine so weitgehende Wertbeständigkeit des großen Werkes begründet sein, wie sie eben das Tempo der wissenschaftlichen Produktion überhaupt zuläßt.

Der erste Band enthält zunächst nach einer weitumfassenden Bibliographie Auseinandersetzungen über die allgemeinsten Gesetze des Stoffes und der Energie; den größten Raum dieses Abschnittes nimmt eine ausführliche Besprechung des zweiten Hauptsatzes ein. Es folgt das Erste Buch des Werkes (S. 133—936 des 1. Bandes und S. 1—605 des 2. Bandes): Über die Aggregatzustände. Die Behandlung geht gewöhnlich von den Experimenten und der Thermodynamik aus um bei der kinetisch-atomistischen Theorie zu endigen. Der Schwierigkeit und Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend nimmt die Besprechung der realen Gase und der Flüssigkeiten den Hauptteil des ersten Bandes ein. Hier ist — in sorgsamer Auswahl der zuverlässigsten Originalarbeiten — ein gewaltiges experimentelles Material gesammelt, die mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeiten werden vollständig besprochen (Joule-Thomson-Effekt, Dichte, Kompressibilität, therm. Ausdehnung, spez. Wärme, innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit, Oberflächenspannung, Verdampfung, kritische Daten). Für das zusammenfassende Verständnis liefert dann die Entwicklung der Zustandsgleichung den theoretischen Unterbau.

Der zweite Band beginnt mit der Besprechung des festen Zustandes, bei dessen thermodynamischer Behandlung die statistische Theorie der Entropie auch für den fluiden Zustand nachgeholt wird. Den Abschluß bildet die Kinetik der heterogenen Phasenbildung.

Der zweite Band bringt noch einen Teil des zweiten Buches: Über verdünnte Mischungen, und zwar den Teil, worin von chemischen Reaktionen zwischen den Stoffen abgesehen werden kann. Den Hauptanteil dieses Abschnittes bilden natürlich die flüssigen Lösungen, deren Gesetze ausgehend vom osmotischen Drucke entwickelt werden. Zum Schlusse erfährt dieses Gebiet eine zusammenfassende thermodynamische Behandlung vom Standpunkt der Entropie. Die Mischkristalle bilden den Abschluß des Bandes.

Einzelheiten können im Rahmen dieser Besprechung nicht berührt werden.

Das Werk ist vorzüglich ausgestattet und mit zahlreichen gut gewählten Abbildungen versehen. In der deutschsprachlichen wissenschaftlichen Literatur steht es als Unikum da. Offenbar bezeugt seine Entstehung, daß die synoptische Auffassung großer Gebiete der exakten Naturwissenschaft, die sich in einem Werke eines Einzelnen wirkungsvoller offenbart als in den von vielen zusammengetragenen Sammelwerken, auch im jetzigen Zeitalter besonders rascher Expansion aller Teilgebiete ihr Recht behauptet.

L. Ebert.

Henning Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. Gr.-8°. V u. 347 S. Mit 15 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1929. RM 14.—, geb. RM 16.—.

Das Buch eines Geographen auch für alle diejenigen bestimmt, die „einer philosophisch vertieften Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme Interesse entgegenbringen". Es soll „einer künftigen mit den Methoden der physikalischen Chemie arbeitenden allgemeinen physikalischen Morphologie die Wege weisen". In ihm werden morphologische Phänomene besprochen, besonders gewisse Kleinformen der Erdoberfläche, vom Verfasser als „rhythmische Probleme" bezeichnet, miteinander verglichen und als das Ergebnis von (Reibungs-)Vorgängen hingestellt, die sich bei zwei in Relativbewegung zueinander befindlichen Medien an ihren gemeinsamen Berührungsflächen abspielen. Es werden die bisherigen Erklärungsversuche einer Kritik unterzogen; am Ende wird der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß dem Physiker die Lösung des gesamten Fragenkomplexes gelingen werde.

Der Verfasser ist sich bewußt, daß es sich bei seinen Erörterungen um einen Versuch handele, in einer neuen (physikalisch-energetisch-naturphilosophischen) Betrachtungsweise oft nur spärliches Material zu verarbeiten.

In einem ersten darstellenden Teile: I. Rippelmarken und Dünen, II. Schienenriffeln, III. Wasserwellen, IV. Strandspitzen, V. Das Flußnetz, VI. Die einzelne Flußader, VII. Der Fließvorgang, VIII. Gerade Flußläufe, IX. Büßerschnee, X. Strukturboden und Texturboden werden die verschiedenen „rhythmischen Phänomene" eingehend besprochen. In dem zweiten kritischen Teile erfolgt unter XI. Stoff und Form in der Morphologie eine Abgrenzung der Methoden und Ziele einer „dynamischen" Morphologie und Begründung für die gemeinsame Behandlung nichtverwandter Phänomene. In XII. Mechanisierung und Geometrisierung und XIII. „Entwicklung"? wird dargetan, daß „mechanistische und organistische Denkgewohnheiten das Verständnis der rhythmischen Phänomene erschweren". Kapitel XIV behandelt das „Selbstverstärkungsprinzip". XV. Mäandertheorien. XVI. Rhythmus und Periodizität. XVII. Selektion. XVIII. Selbstdifferenzierung, als spontane Entstehung regelmäßiger Verschiedenheiten aus ursprünglich homogenem strukturlosen Material vom Verfasser definiert. Kapitel XIX. Zur Physik der rhythmischen Phänomene behandelt die formbildende Wirkung der Oberflächenspannung (relativ) bewegter Medien, als der eigentlichen Reliefbildnerin der Erdoberfläche.

„Alle sich bildenden Formen" — Kapitel XX. Der Formenschatz der geophysischen Phänomene mit Selbstdifferenzierung — „stellen Begrenzungsflächen dar, die den größtmöglichsten Schutz gegen das Eindringen deformierender Energie bieten sollen". XXI. Die kausal-analytische Methode enthält Vorschläge des Verfassers für eine Neuorientierung der allgemeinen Morphologie hinsichtlich ihrer Forschungsmethoden. „Die Beziehungen der allg. Morphologie zur Physik können nicht eng genug sein." Kapitel XXII. Das Kausalproblem.

Den Abhandlungen ist ein ausführliches, leider nur bis 1924 verarbeitetes Literaturverzeichnis angegliedert. Angenehm berührt, daß fast jedem Abschnitt eine kurze Zusammenfassung angehängt ist, was eine schnellere Orientierung ermöglicht. Es ist erfreulich an dem Buche mit seiner frischen Meinungsäußerung die Betonung der Wichtigkeit des physikalischen Gesichtspunktes. Welchen Standpunkt man auch im einzelnen einnehmen mag, das Werk regt lebhaft zum Nachdenken über die angeschnittenen Fragen an.

H. Witte.

A. Kneser, Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart (Wissenschaftliche Grundfragen Bd. IX). Gr.-8°. 70 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1928. Geh. RM 4.—.

Der bekannte Altmeister der Variationsrechnung verfolgt die Entwicklung des für nahezu alle Gebiete der Physik heute fundamentalen Prinzips der kleinsten Wirkung von seinem ersten Auftreten bei Leibniz an bis zur Relativitätstheorie, und zwar nicht bloß in allgemeiner Betrachtung, sondern unter genauer Anführung und Ausdeutung aller wichtigen in Frage kommenden Textstellen. Bei Leibniz erwächst das Prinzip aus allgemein theologisch-teleologischen Vorstellungen, nämlich daß der Weltverlauf ein Maximum des Guten, ein Optimum darstelle. Man kann auch umgekehrt mit Kneser sagen, daß die mathematischen Gedanken durch ein allgemeines Vollkommenheitsprinzip sublimiert werden. Ist so bei Leibniz das Prinzip der kleinsten Wirkung die Ausstrahlung einer allgemeinen Tendenz, wobei es aber nicht an vielen glänzenden Einzelanwendungen fehlt, so wird es bei dem nüchterneren Euler, dem Meister der mathematischen Technik, zu einer virtuos gehandhabten Lösungsmethode. Beim Eindringen in immer weitere physikalische Disziplinen, wie in neuester Zeit in die Relativitätstheorie, wird die Aufstellung der Wirkungsfunktion, deren richtige Wahl ja stets die Hauptschwierigkeit bildet, immer mehr zu einer formalen Aufgabe, wenn man es sich auch angelegen sein läßt, die Wirkungsfunktion nachträglich durch eine physikalische Realität zu interpretieren. Ausführlich wird ein Bedenken diskutiert, das manchmal erhoben worden ist, nämlich daß bei Anwendung des Integralprinzips der Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit nicht bloß aus den früheren Zuständen, sondern unter Zuhilfenahme auch der späteren Zustände gewonnen wird. Kneser ergreift hier die Gelegenheit, die durch die früheren Betrachtungen angeregten philosophischen Gedanken in das Werk Kants einzuordnen und den Ideengehalt des Prinzips der kleinsten Wirkung vom Standpunkt der Kantschen Begriffsbildungen aus zu durchleuchten. — Ein gehaltreiches, für den Physiker und Philosophen gleich wertvolles Buch!

Doetsch.

H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden.

I. Theorie der Strahlung. Gr.-8°. X u. 81 S. Mit 17 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1927. Geb. RM. 7.80.

II. Kinetische Probleme. Gr.-8°. VI u. 186 S. Mit 23 Fig. **III. Äthertheorien und Äthermodelle.** Gr.-8°. 78 S. Mit 19 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM. 17.—, geb. RM. 18.—.

IV. Die Relativitätstheorie für gleichförmige Translationen. (1910—1912.) Gr.-8°. IX u. 180 S. Mit 12 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1929. RM. 12.—, geb. RM. 13.80.

Die Universitätsvorlesungen einer der markantesten Persönlichkeiten auf dem Gebiet der theoretischen Forschung der letztvergangenen Entwicklungsphase der Physik werden sicherlich vielfachem Interesse begegnen, besonders, da dieselben nunmehr durch Übersetzung ins Deutsche einem größeren Leserkreis zugänglich sind. Das Neue und Charakteristische, was diese Vorlesungen von anderen solcher Art auszeichnet, ist der starke Wirklichkeitssinn, mit dem hier theoretische Fragen behandelt werden, das Zurücktreten des Mathematisch-Deduktiven, des systematischen Zusammenfassens, gegenüber dem stärkeren Betonen des physikalischen Inhalts, der genauen Durchforschung des Einzelproblems, wobei der experimentelle Hintergrund mit zur Sache gehört und eingehend berücksichtigt wird. Statt Aufstellen allgemeiner Theoreme tritt der konkrete Einzelfall in den Vordergrund, die experimentellen Beobachtungen werden nicht nur in allgemeinen Umrissen, sondern mit genauen numerischen Daten angegeben, die Ergebnisse tabellarisch angeführt und

mit den Forderungen der Theorie kritisch verglichen. Erst nachdem das spezielle Problem nach allen Seiten eingehend erörtert wurde, folgt die allgemeine Formulierung, wobei wieder die physikalische Interpretation, der empirische Inhalt das Ausschlaggebende ist, und nicht die logische Geschlossenheit.

Diese konkrete, phänomenologische Anlage wird den Lorentzschen Vorlesungen viele Anhänger zuführen, besonders unter den theoretisch interessierten Experimentalphysikern, denen die Behandlung des Stoffes in den bekannten Lehrbüchern oft als zu formal, ihrer eigenen geistigen Struktur nicht angemessen erscheint. Dabei kommt die mathematische Seite durchaus nicht etwa zu kurz, vielmehr wird von den elementaren Hilfsmitteln der höheren Mathematik in ausgiebigstem Maße Gebrauch gemacht. Aber das Mathematische ist bloßes Hilfsmittel der Beschreibung, und bei jedem neuen Schritt steht der physikalische Gedanke im Vordergrund. Die Formel bleibt immer in lebendigem Kontakt mit der konkreten Zahl. Daher auch das ständige Anführen von numerischen Zahlen und Anwendungen.

Der erste Band behandelt die Thermodynamik der schwarzen Strahlung: das Kirchhoffsche Gesetz, das Stefan-Boltzmannsche Gesetz, das Wiensche Verschiebungsgesetz, das Jeanssche Strahlungsgesetz, und schließlich das Planncksche Gesetz. Die Behandlung lehnt sich in großen Linien den klassischen Arbeiten von Kirchhoff, Boltzmann, Wien und Planck an, ist aber vielfach durchsetzt von eigenen klärenden Bemerkungen und Zusätzen — wie überhaupt durch das ganze Werk hindurch zu beobachten ist, wie der Verf. den ganzen Stoff gewissermaßen zum eigenen Gebrauch neu geformt hat.

Der zweite und dritte Band erscheinen zusammen, zu einem einzigen Band vereinigt. Der zweite Band beginnt mit der kontinuierlichen, hydrodynamischen Behandlung von Reibung und Gleitung, mit der Ableitung und Anwendung der Stokesschen Formel. Die Brownsche Bewegung, die Einsteinsche Formel führt hinüber zur kinetischen Behandlung von Reibung und Gleitung, zu den grundlegenden Untersuchungen Maxwells über die Reibung in Gasen, zu den experimentellen Beweisen der Theorie von Kundt und Warburg. Ein besonderes Kapitel ist den schönen Arbeiten Knudsens über Strömung und Wärmeleitung verdünnter Gase gewidmet. Ebenso werden die bahnbrechenden Richardsonschen Untersuchungen über die Anwendung der Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die freien Elektronen im Metall sehr ausführlich behandelt, samt ihren Auswirkungen auf den Vakuumkontakt verschiedener Metalle und den Peltier-Effekt.

Der dritte Band beschäftigt sich mit den mannigfachen Versuchen, den Äther als etwas Materielles aufzufassen. Der Stokessche und Planncksche bewegte Äther, der ruhende Äther, die mechanischen Äthermodelle von Maxwell, Kelvin, Bjerknes werden systematisch entwickelt. Obwohl diesen Versuchen nur mehr ein historisches Interesse zukommen dürfte, ist ihre zusammenfassende Behandlung gerade von diesem Standpunkt aus zu begrüßen, da dieselben aus den gebräuchlichen Lehrbüchern zum großen Teil schon verschwunden sind.

Der vierte Band ist der Relativitätstheorie gewidmet. Diese Doktrin gerade aus der Feder des Verfassers dargestellt zu sehen, der in so entscheidender Weise der neuen Lehre vorgearbeitet hat, bietet besonderen Reiz. Auch hier ist auf den physikalischen Inhalt der Theorie der größte Nachdruck gelegt, die phänomenologischen Konsequenzen der geänderten Raum-Zeit-Auffassung, ihre vielfachen Kollisionen mit dem gewöhnlichen Denken werden nach allen Seiten erörtert und aufgeklärt, die experimentellen Beweise, besonders die Versuche über die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse, eingehend besprochen.

Die Vorlesungen des verstorbenen großen holländischen Physikers bedeuten eine wertvolle Bereicherung der theoretisch-physikalischen Lehrbuchliteratur. Die leichtverständliche, konkrete, ins Einzelne gehende, dabei überaus lebendige und elegante Darstellung macht die Lektüre auch abschnittsweise zu einem Genuß. Der Studierende wird in diesen Vorlesungen eine wertvolle Stütze beim Studium finden, auf viele Fragen, die im Kolleg nur kurz gestreift oder überschlagen werden, eine Antwort erhalten, wie ihm auf der anderen Seite auch viele Fragen in den Weg gelegt werden, die ihn zum eigenen Denken anregen und die Bearbeitung des Stoffes vertiefen.

Die angenehme Aufmachung, der reinliche, sorgfältige Druck der Formeln, die — last not least — tadellose Übersetzung werden die Brauchbarkeit des Werkes noch erhöhen. Lanczos.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** u. **F. Harms.** Bd. 19. Dispersion und Absorption von G. Jaffé; Medien mit veränderlichen Brechungsindex und Lichtzerstreuung von R. Gans. 430 S. Mit 13 Abb. im Text. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. 1928. Geb. RM 41.—, brosch. RM 39.—.

In dem ersten, ungefähr drei Viertel des ganzen Bandes umfassenden Artikel behandelt Jaffé unter gebührender Betonung der Theorie — womit jedoch durchaus nicht eine Vernachlässigung der experimentellen Forschung verbunden ist — zuerst die Dispersion, dann in einem zweiten Hauptabschnitt die Absorption. Jeder dieser Hauptabschnitte ist wieder unterteilt in je ein Kapitel über die allgemeinen Grundlagen und die Theorien und in je drei Kapitel über die Gase, die Flüssigkeiten und die festen Körper, wozu bei der Dispersion noch ein weiteres Kapitel über theoretische Folgerungen und Beziehungen zu anderen Größen (z. B. Übergangswahrscheinlichkeiten und Eigenwellenlängen) kommt. Die geschickte Disposition, die stets Sonderabschnitte vorsieht für die Besprechung der experimentellen Methodik und der Ergebnisse, für die normale und die anomale Dispersion usw., breitet den Inhalt in übersichtlicher Weise auseinander; ebenso geschickt sind Theorie und Erfahrung stets aufeinander bezogen, so daß der Leser von einer an sich vielleicht vorhandenen gewissen Einförmigkeit des Stoffes nichts zu spüren bekommt. Notwendig war eine Abgrenzung gegen den Inhalt anderer Bände des Handbuches. Der Verfasser hat sich deshalb beschränkt auf die Erscheinungen im optischen und ultraroten Gebiet und die im Röntgengebiet unberücksichtigt gelassen. Vermutlich aus demselben Grund konnten aber auch z. B. die vielen astrophysikalischen Anwendungen, die auch zu rein physikalisch interessanten Überlegungen Veranlassung gegeben haben und die Vorgänge in den Seriengrenzkontinuas ebenfalls nicht besprochen werden und dies ist sicher schade, weil es die Einheitlichkeit und Vollständigkeit stört.

Der erste der von Gans bearbeiteten beiden Artikel (Medien mit veränderlichem Brechungsindex) umfaßt nur etwa 20 Seiten und ist wesentlich theoretisch orientiert. Wieweit er ein vollständiges Bild heutiger Kenntnisse gibt, müssen die Meteorologen

und Astronomen entscheiden, mit deren Fachwissenschaften der größte Teil seines Inhalts es zu tun hat. Der zweite Artikel über die Lichtzerstreuung gibt eine gute Übersicht über die einschlägige Literatur, allerdings unter Beschränkung auf den „klassischen" Teil. Ob der Compton- und der Ramaneffekt hierher gehört hätten, mag fraglich sein; aber eine Besprechung der mancherlei mit Lichtquanten operierenden Überlegungen, die in deren Diffusion und Wanderung von Atom zu Atom ein so anschauliches Bild von der Lichtstreuung geben — erwähnt sei als Beispiel nur eine Arbeit von K. T. Compton aus dem Jahre 1922 — hätten unbedingt mit aufgenommen werden sollen. Einige Versehen im Register sind nicht wesentlich. R. Seeliger.

A. Schleede u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. I. Band: 336 S. mit 249 Fig. u. 57 Tabellen im Text; II. Band mit 553 Fig. und 40 Tabellen im Text. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1929. Zusammen geh. RM. 41.—, geb. RM. 44.—.

Die Grobstruktur dieses vortrefflichen Werkes und die Verteilung des ganzen Stoffes auf die beiden Teilbände, kommt bereits in dem von den Verfassern gewählten Titel zum Ausdruck. Der erste Band enthält — in gewissem Grad in sich geschlossen — eine Einführung in die Praxis und Theorie der Röntgenspektroskopie. Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen entwickelt, im zweiten Kapitel die Methoden zur Erzeugung, zum Nachweis und zur Intensitätsbestimmung von Röntgenstrahlen besprochen, das dritte Kapitel ist der eigentlichen Spektroskopie der Röntgenstrahlen gewidmet einschließlich der Besprechung der Theorie und Systematik der Röntgenspektren, das vierte endlich leitet bereits zum zweiten Band über und gibt eine Übersicht über die experimentellen Methoden der Kristallstrukturanalyse. Im zweiten Band, der von der eigentlichen Strukturanalyse im engeren Sinn handelt, werden zunächst im ersten (5.) Kapitel über Punktgruppen und Raumgruppen die kristallographisch-geometrischen und im zweiten (6.) die wellentheoretischen Grundlagen entwickelt. Das dritte (7.) Kapitel schildert dann eingehend die Methoden und Ergebnisse der Strukturanalyse und das letzte (8.) Kapitel gibt noch einige mathematische und physikalische Ergänzungen. In dem ganzen Werk sind jedem Kapitel jeweils Literaturnachweise vorangestellt, soweit sie Arbeiten zusammenfassenden Charakters betreffen, während die Originalarbeiten spezielleren Inhalts in Fußnoten erwähnt werden; zahlreiche sehr gute Figuren unterstützen die textlichen Ausführungen.

Was dies Werk auszeichnet, ihm trotz bereits recht zahlreicher und guter zusammenfassender Bearbeitungen derselben Dinge Existenzberechtigung gibt und, sicher auch einen großen Kreis von Freunden sichern wird, ist neben der gründlichen und klaren Art der Darstellung, daß die Verfasser von einem Minimum von Voraussetzungen ausgehend, den Leser jeweils von den Anfangsgründen in systematischem Aufbau hinaufführen bis in die Gebiete der Detailforschung. Der gewaltige Umfang des verarbeiteten Stoffes ist zu bewundern und dies um so mehr, als fast überall hinter der sammelnden und sichtenden Tätigkeit der Verfasser augenscheinlich reichste eigene Erfahrung steht. So ist hier ein Werk entstanden, daß gewissermaßen zugleich Lehrbuch und Handbuch ist und die Vorteile dieser beiden Gattungen zusammenfassender Darstellung in sich vereinigt. Natürlich wird der Physiker eine ganze Reihe von Abschnitten ohne weiteres überschlagen können und der Kristallograph wiederum würde andere Abschnitte nicht vermissen. Einen Querschnitt durch ein so ausgedehntes Gebiet wie das hier behandelte zu legen, an dem die verschiedensten experimentellen und theoretischen physikalischen Forschungsgebiete, die Kristallographie mit ihren rein geometrischen Überlegungen und sogar die Chemie beteiligt sind, dabei nicht oberflächlich und nicht zu ausführlich zu werden und jedem der Leser, die unter Vertretern dreier selbständiger naturwissenschaftlicher Disziplinen zu suchen sind, etwas zu geben, ist eine große Kunst. Man wird wohl sagen können, daß es den Verfassern gelungen ist, diese Kunst zu meistern. R. Seeliger.

Sir Oliver Lodge, Der Äther und die Wirklichkeit. (Die Wissenschaft, Bd. 79.) 8°. VI u. 89 S. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1928. RM. 4.—, geb. RM. 5.25.

Die vielfachen Hypothesen und Theorien, die den Weltäther als etwas Stoffliches begründen wollten, als etwas den leeren Raum Ausfüllendes, dem die Rolle zukommt, die physikalischen Wirkungen zu übermitteln, sind in einer Zeit verwurzelt, deren Denkweise solche Spekulationen begünstigt, ja direkt herausgefordert hat. Wenn die spätere wissenschaftliche Entwicklung eine andere Wendung nahm und dem Ätherproblem eine neue Lösung gab, die die alte substantielle Auffassung wohl nie mehr aufkommen lassen wird, so bedeutet das nicht, daß es kein dankbares Unternehmen sein könnte, die Entwicklung der Ätherhypothesen in ihrem Zusammenhang mit der wandelnden Zeit historisch darzustellen.

Das vorliegende Buch nimmt diesen historischen Standpunkt nicht ein. Vielmehr ist es als Glaubensbekenntnis eines verdienstvollen Physikers aufzufassen, der noch mit einer früheren Epoche verwachsen ist. Dagegen ist nichts einzuwenden, wenn nicht das gefahrvolle Moment hinzukäme, daß dem Vorwort und der ganzen Anlage nach das Buch den Eindruck erweckte, als möchte es wissenschaftliche Resultate popularisieren. Wenn im Vorwort des Übersetzers das Buch als „im besten Sinne populär geschrieben" bezeichnet wird, so kann Referent seine Bedenken gegen diese Art des Popularisierens nicht unterdrücken. Für den halbwissenschaftlich vorgebildeten Laien ist es unmöglich, Erfahrungstatsachen und rein sachliche Theorien einerseits, spekulatives Beiwerk andererseits auseinanderzuhalten, wenn diese Scheidung im Text nicht durchgeführt wird. Nichts ist so leicht für den ungeschulten Geist, wie romantisches Philosophieren aufzunehmen, nichts so schwer, wie sich auf jene abstrakt quantitative Basis umzustellen, durch welche die ungeheuren Errungenschaften der heutigen Naturwissenschaft möglich wurden. Kapitel wie: „Der Magnetismus und seine Analogien zum Leben", oder „Der Nutzen des Äthers für Leben und Geist" müssen notwendigerweise Verwirrung stiften, weil sie von dem Sinn, den die Naturgesetze für die Physik haben, wie auch von der Geistesart, nach welcher in der Wissenschaft gearbeitet wird, einen entstellten Eindruck hinterlassen.

Die wissenschaftliche Weltanschauung eines Physikers von Ruf wird jeder in Ehren halten. Aber in einer Sammlung, die es sich zum Ziel gesetzt hat, Ergebnisse der Wissenschaft und Technik breiteren Kreisen zugänglich zu machen, dürfte ein Werk von der vorliegenden Art nicht an der richtigen Stelle sein. Lanczos.

K. Schunck, Verstehen und Einsehen. Eine philosophische Besinnung in Form einer Abhandlung über Wesen, Arten und Bedingungen der Erkenntnis. Gr.-8°. IV u. 71 S. Halle, M. Niemeyer. 1926. RM 3.60.

In ziemlich engem Anschluß an Husserl will der Verf. eine Erkenntnistheorie geben. Verstehen hat einen dreifachen Sinn. In der Naturwissenschaft bedeutet es Berechnenkönnen eines Zustandes aus anderen — Erklären. In der Gegenstandslehre meint es Auffassen von Strukturen, Wesenheiten, Sinneinheiten — Einsehen. In der Phänomenologie als Erkenntnistheorie hat es die Bedeutung von Sehen, wie sich ein bestimmter Gegenstand im Bewußtsein erlebnismäßig aufbaut — eigentliches Verstehen. In diesem Rhythmus werden Wesen, Formen, Gültigkeit und Bedingungen der Erkenntnis untersucht. Dabei wird das Wesen der exakten Wissenschaften so bestimmt: Sie haben eigentlich überhaupt keinen Gegenstand der wirklichen Welt zum Objekt, sie haben es vielmehr mit einer Art Konstruktion zu tun, die den Dingen, mit denen wir es im Leben zu tun haben, oder Teilen, Momenten von ihnen nachgeahmt ist. Weiteres Verständnis für seine Wissenschaft findet der Physiker nicht. Gelegentlich stehen in der unklaren, sprunghaften Schrift einige gute allgemeine Bemerkungen. Gegen Ende berechnet der Verf. ein 6561fach gegliedertes System von Erkenntnisformen und will uns den Weg in eine neue Kultur zeigen.

Aloys Müller.

J. Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie. IX u. 186 S. Mit 40 Abb. Leipzig, Georg Thieme. 1928. RM 7.50, geb. RM 8.50.

„Dieses Büchlein, das das Ziel verfolgt, anregend und fördernd zu wirken", behandelt besonders ausführlich die photochemischen Prozesse, die für die Lichttherapie und Photophysiologie von Bedeutung sind. Kap. I befaßt sich mit den verschiedenen Eigenschaften der strahlenden Energie, Kap. II u. III mit der Valenztheorie (des Verfassers) und den Gesetzen der Photochemie in elementarer Darstellung. Kap. IV u. V geben eine große Anzahl von Beispielen der Photokatalyse und der Lichtreaktionen; und in dieser Zusammenstellung machen sie allein schon das Buch empfehlenswert. Kap. VI u. VII sind den Lichtquellen und der photochemischen Versuchstechnik gewidmet. Das letzte Kapitel, Kap. VIII, entwickelt in leichtverständlicher Form die Grundgleichungen der Lichtreaktionen.

Als erste, gut lesbare Einführung in die Photochemie eignet sich dieser Leitfaden sehr gut.

Albrecht.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. 1. Teil, Unterstufe. Gr.-8°. IX u. 238 S. Mit 168 Abb. u. 4 Tafeln. Frankfurt a. M., M. Diesterweg. 1928. Geb. RM 4.60.

Das vorliegende Werk wird von jedem Physiklehrer mit Freude begrüßt werden, dem es in seinem Unterricht mehr darauf ankommt, ein freudiges Mitarbeiten und tiefgehendes Verständnis des Wesentlichen auf Seiten der Schüler zu erzielen als Systematik und Vollständigkeit des dargebotenen Stoffes um jeden Preis, und dem die Wege, auf denen man physikalische Erkenntnis gewinnt, nicht weniger wichtig sind als die Gesetze selbst. Das Buch vertritt die Idee des „Arbeitsunterrichts", in dem die Eigentätigkeit des Schülers geradezu das Material für den Fortgang des Unterrichts bereitstellt.

Kennzeichnend für diese Einstellung des Buches ist einmal die Stoffgruppierung, die vor allem durch methodische, weniger durch systematische Rücksichten bestimmt ist. So steht am Anfang ein Kapitel, in dem an verschiedenen einfachen Messungen ein erster gründlicher Einblick in das Wesen physikalischer Arbeitsweise gewonnen wird. Es folgen Wärmelehre, Optik, Mechanik, Akustik, Elektrizitätslehre, und den Abschluß bildet ein Kapitel „Energieumwandlung und Wirkungsgrad", in dem freilich der Energiesatz selber nicht die Behandlung erfährt, die ihm gebührt. Ein Anhang enthält Einheiten, Formeln und Konstanten. Die Darstellung im einzelnen verwebt aufs Glücklichste die Idee der Schülerübungen in den Unterricht, so daß das Buch als eine Anweisung erscheint, wie man sich eine überzeugende Antwort auf die interessanten Fragen holen kann, die es stellt oder anregt. In diesem Sinn typisch ist die Betonung der Genauigkeitsfragen, vor allem aber die Art der Aufgaben, die zum großen Teil zeigen, wie man gerade außerhalb des Schulzimmers fruchtbare Physik treiben kann (Wasserführung eines Baches, barometrische Höhenmessung). Wertvoll sind zahlreiche technische Ratschläge und eine Reihe von Anregungen für den Werkunterricht, die durch mehrere Photographien aufs Beste unterstützt werden.

E. Nies.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Otto Lormann für Photogrammetrie, an der Universität Königsberg Dr. Ernst Reichenbächer für theoretische Physik.

Ernannt: Der Privatdozent für allgemeine und angewandte physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Eugen Elöd zum planmäßigen a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Kiel Dr. Hans Geiger in gleicher Eigenschaft an der Universität Tübingen, Dr. Fräulein Ellen Gleditsch zum Professor der Chemie an der Universität Oslo.

Gesuche.

PHYSIKER

5 Jahre Praxis, Erfahrung i. Spektroskopie u. a. verw. Gebieten, auch phys.-chem. gearbeitet, Hochvakuumfachmann, zuletzt im Lehramt (Werkschule) tätig

sucht selbständige Stellung.

Angeb. sind zu richt. u. S. H. 19 a. d. Verlag d. Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.